BAND 127 JUNI 1952 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien
Breitenbach, J. W., E. L. Forster u. A. J. Renner, Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylchloriden (mit 7 Abb.) . . . 1

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main
Daimler, Berthold H., Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein in der Ultrazentrifuge unter Verwendung einer neuen Universalregistriermethode (mit 14 Abb.) 8

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Fa. Henkel & Cie., Düsseldorf
Kling, W. und H. Lange, Über das elektrophoretische Verhalten von Pigmentteilchen in Waschmittel-Lösungen (mit 12 Abb.) . 19

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Indien
Tewari, Swarup Narain u. Satyeshwar Ghosh, Untersuchungen über die Eigenschaften hydratisierten Aluminiumoxydes 27

Aus dem Mineralog. Institut der Techn. Hochschule in Wien
Wieden P. u. H. Balduin, Gasadsorption an Bentoniten (mit 4 Abb.) 30

Aus dem Department of Chemical Technology, Univers. of Bombay
Daruwalla, E. H. u. G. M. Nabar, Einige Beobachtungen über das Verhalten einer Mischung von negativ geladenen kolloidem Eisen- und Chrom-Hydroxyd 33

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
Rust, H. H. u. H. Drubba, Die plastische Sichtbarmachung von Ultraschallfeldern durch Erniedrigung der Grenzflächenenergie (mit 3 Abb.) 38

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus der Medizinischen Klinik und Poliklinik Tübingen
Ott Hans u. Ekkehard Kallee, Azorubinverdrängung von Serumalbumin 40

Tagungsberichte

Rüggeberg, H., Bericht über die Stärketagung 1952 in Detmold 41

Bücherbesprechungen 42

Referate 44

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 127 · Juni 1952 · Heft 1

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylchloriden

Von J. W. Breitenbach, E. L. Forster und A. J. Renner

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1952)

Im Rahmen einer eingehenden Untersuchung der Polymerisationskinetik des Vinylchlorids[1]) haben wir die Molgewichte von hochmolekularen Polyvinylchloriden bestimmt. Es haben zwar schon Staudinger und Schneiders[2]) osmotische Drucke von Polyvinylchloridlösungen in Tetrahydrofuran und Dioxan gemessen, aber sie verwendeten Fraktionen aus technischen Polymerisaten, und ihre Ergebnisse lassen sich daher nicht ohne weiteres auf die uns interessierenden Stoffe anwenden. Wie im Falle des Polystyrols[3]) und des Poly-p-Chlorstyrols[4]) haben wir auch hier Messungen an unfraktionierten, unter reaktionskinetisch definierten, konstanten Bedingungen erhaltenen Polymerisaten ausgeführt, deren Zusammensetzung aus Molekeln verschiedenen Molgewichts durch eine einfache, übereinstimmende Verteilungsfunktion gegeben ist. Nur derartige Stoffe haben unmittelbares reaktionskinetisches Interesse. Sie bieten zugleich die Möglichkeit für quantitative Untersuchungen über die Grundviskositäts-Molgewichts-Beziehung auf einem einfacheren und nicht weniger zuverlässigen Weg als scharf fraktionierte Polymerisate.

Wir haben den osmotischen Druck und die Viskositätserhöhung in Lösungen dieser Polymerisate gemessen und befassen uns hier mit den unmittelbaren Ergebnissen dieser Messungen und ihrer gegenseitigen Beziehung. Die reaktionskinetische Auswertung wird in einer späteren Veröffentlichung durchgeführt werden.

Bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für die osmotischen Messungen konnten wir uns auf die Versuche von Doty und Mishuck[5]) stützen. Diese Autoren haben Messungen in Cyclohexanon, Methyläthylketon und Dioxan durchgeführt und die besten Ergebnisse in Cyclohexanon erhalten. Wir haben daher ebenfalls Cyclohexanon verwendet. Auch für Viskositätsmessungen ist Cyclohexanon gut brauchbar, da es wegen seiner hohen Viskosität die Verwendung von Viskosimetern mit verhältnismäßig weiter Kapillare gestattet, ohne bei der Auswertung der Messungen eine kinetische Korrektur berücksichtigen zu müssen.

Polymerisate

Es wurden von A. Schindler[6]) hergestellte Polymerisate verwendet, über deren Polymerisationsbedingungen Tab. 1 Auskunft gibt.

Tabelle 1

Herstellungsbedingungen der untersuchten Polyvinylchloride

Nr.	Pol-Temp. °C	Benzoylperoxyd Mol/Mol Vinylchlorid	Polymerisationsdauer (h)	Umsatz %
30/1	30	$2 \cdot 10^{-3}$	24	22
30/2	30	$2 \cdot 10^{-3}$	24	20
30/3	30	$2 \cdot 10^{-3}$	12	8
40/1	40	$2 \cdot 10^{-3}$	14	35
50/1	50	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	18	55
50/2	50	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	24	26
50/3	50	$1 \cdot 10^{-3}$	6	20
50/4	50	$2 \cdot 10^{-3}$	1,5	5
60/1	60	$1 \cdot 10^{-3}$	2,5	21
70/1	70	$1 \cdot 10^{-3}$	0,75	13

Um das bei der Polymerisation verwendete Peroxyd und seine nicht im Polymeren gebundenen Zersetzungsprodukte mit Sicherheit restlos zu entfernen, wurden die Polymerisate aus Cyclohexanonlösung mittels Alkohol ausgefällt, darauf 40 Stunden im Soxhlet mit Methylalkohol extrahiert und dann noch dreimal aus Dioxanlösung durch Eintropfen in einen etwa 10-fachen

[1]) vgl. J. W. Breitenbach, A. Schindler, Mh. Chem. **80**, 429 (49).

[2]) Staudinger, H., J.Schneiders, Ann. Ch. **541**, 151 (1939).

[3]) Breitenbach, J. W., A. J. Renner, H. P. Frank, E. Kindl, Mh. Chem. **81**, 455 (1950).

[4]) Breitenbach, J. W., E. L. Forster, Mh. Chem. **82**, 443 (1951).

[5]) Doty, P., E. Mishuck, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1631 (1947).

[6]) Schindler, A., Unveröffentlichte Versuche.

Methylalkohol-Überschuß unter starkem Rühren gefällt. Vor und nach den geschilderten Reinigungsoperationen wurde die Viskosität der PVC-Polymerisate in Cyclohexanon bestimmt, um eventuelle Verluste an niedermolekularen Anteilen der Polymerisate während der Extraktion und während des Umfällens zu erkennen. Es zeigte sich, daß die Grundviskosität unverändert geblieben war. (40/1 vor dem Umfällen $[\eta] = 0{,}137$, nach dem Umfällen $[\eta] = 0{,}137$ l/g.)

Osmotische Messungen

Osmotische Messungen von Lösungen der PVC-Polymerisate in Cyclohexanon wurden bei 20 und 30° C mit kleinen Einzellenosmometern nach der Bauart Schulz[7]) (Zellvolumen ca. 0,9 cc) ausgeführt.

Wie durch Blindversuche (Osmometerzelle mit reinem Cyclohexanon gefüllt) festgestellt wurde, eignet sich die Glyzerin-Mannit-Dextrin-Schmiere[8]) zur Dichtung der Kapillarschliffe in Cyclohexanon. Die benützten Membranen Ultrazellafilter „Fein" der Sartoriuswerke, Göttingen, wurden zwei Tage lang in Methylalkohol, dann einen Tag lang in Cyclohexanon umgequollen, ehe sie zur Messung verwendet wurden. Zur Charakterisierung der Permeabilität der Membranen für das Lösungsmittel wurde die Geschwindigkeit des Absinkens des Meniskus in der Osmometerkapillare bei Füllung des Osmometers mit reinem Lösungsmittel zu einer bestimmten Höhe gemessen. Man kann daraus eine für die Membran charakteristische Permeabilitätszahl P nach

$$P = \frac{2{,}303 \cdot f}{F\,t} \log \frac{h_o}{h_t}$$

berechnen, wo

f = Kapillarquerschnitt in cm²,
F = Wirksame Membranfläche (cm²),
h_o = Steighöhe zu Beginn des Versuches,
h_t = Steighöhe zur Zeit t,
t = Zeit in Stunden.

Die Geschwindigkeit, mit der der Meniskus in der Kapillare fällt, beträgt

$$\frac{dh}{dt} = -P \cdot \frac{F}{f} \cdot h,$$

ist also sowohl von der Durchlässigkeit der Membran (P) wie von den Osmometerdimensionen (F/f) abhängig.

Für die verwendeten Membranen lag die Permeabilitätszahl in Benzol bei 20° C zu Beginn der Versuche bei $1-3 \cdot 10^{-3}$ (Stdn^{-1}), doch sank sie bei Verwendung in Cyclohexanon bei 30° C innerhalb von 17 Wochen auf etwa $^1/_{10}$ des ursprünglichen Wertes. Während die Permeabilität von derartigen Membranen auch in anderen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Methyläthylketon . . .) abnimmt, scheint sie in Wasser auch über längere Perioden hindurch (2 Jahre) konstant zu bleiben. Auch eine gebrauchte Osmometermembran ändert ihre Permeabilität nicht, wenn man sie zwei Wochen lang ins Wasser bringt.

Um nach dem Füllen der Osmometerzelle mit der zu untersuchenden Lösung die erwartete Steighöhe in der Kapillare möglichst genau einstellen zu können und dadurch die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts weitgehend zu verringern, bedienten wir uns folgender Methode: Die Kapillare wird mit ihrem oberen Ende mit Hilfe eines kurzen Gummischlauches mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, das einen Glashahn trägt und an einem mittels Mikrometerschraube beweglichem Stativ befestigt ist. Am anderen Ende des Glasrohres befindet sich ein etwa 80 Zentimeter langer, weicher Gummischlauch. Durch Saugen an diesem Schlauch füllt man die Kapillare je nach der gewünschten Höhe mit Lösung, dreht den Glashahn zu und setzt die Kapillare in das Osmometer leicht ein. Man öffnet den Hahn und zieht die Kapillare vorsichtig gerade nur so weit hoch, daß man durch gleichzeitiges kräftiges Blasen die Lösung ganz langsam aus der Kapillare zwischen den Schliffen herauspressen kann. Auf diese Weise läßt sich der Kapillarmeniskus ohne Schwierigkeit genau auf die gewünschte Stelle bringen. Die Kapillare wird festgeklemmt, die Hauptmenge der herausgedrückten Lösung mit Filterpapier entfernt und das Osmometer sorgfältig mit reinem Lösungsmittel abgespült, ehe man in der üblichen Weise die Messung beginnt.

Wie schon lange bekannt und wie insbesondere in letzter Zeit wieder von Münster[9]) betont wurde, ist der an der Membran wirksame osmotische Druck nicht exakt gleich der Steighöhe (nach Korrektur für die Oberflächenspannung) multipliziert mit der Dichte der Lösung, sondern es ist auch noch der Abstand der Membran von der Lösungsmitteloberfläche sowie der Dichteunterschied zwischen Lösungsmittel und Lösung zu berücksichtigen.

Die Dichte ϱ verdünnter Lösungen von Polyvinylchlorid in Cyclohexanon bei 20 und 30° C ist gegeben durch $\varrho = \varrho_o + 0{,}33 \cdot 10^{-3} \cdot c$ (c: Konzentration des Polyvinylchlorids in g/l, ϱ_0: Dichte des reinen Cyclohexanons), wie sich aus pyknometrischen Messungen ergab.

Wird die Steighöhe (=Differenz zwischen Kapillarmeniskus und Lösungsmitteloberfläche—Kapillaraszension) mit h und der Abstand Membran—Lösungsmitteloberfläche mit h_o bezeichnet, so ergibt sich der osmotische Druck zu

$$\pi = h\,\varrho + h_o\,0{,}33 \cdot 10^{-3} \cdot c$$

In der Literatur sind zwei Methoden gebräuchlich, um den osmotischen Druck zu berechnen:

1. Nach $\pi = h \cdot \varrho$. In diesem Falle ist π um $h_o \cdot m \cdot c$ zu korrigieren, $(m = d\varrho/dc)$.

2. Falls die Dichte der Lösung ungefähr gleich der Dichte des reinen Lösungsmittels ist, wird vielfach der osmotische Druck nach $\pi = h \cdot \varrho_o$ ermittelt. Hier beträgt die Korrektur $\Delta\pi = H_o \cdot m \cdot c$, wobei H_o den Abstand Kapillarmeniskus-Membran darstellt.

[7]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936).

[8]) Meloche, C. C., W. G. Fredrick, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3265 (1932).

[9]) vgl. H. Lang, Kolloid-Z. **122**, 165 (1951).

Diese Korrektur wird vor allem dann zu berücksichtigen sein, wenn man höhere Molgewichte mißt, weiter bei Stoffen, deren Dichte sich wesentlich von der Dichte des verwendeten Lösungsmittels unterscheidet, sowie bei engen Kapillaren. Bei unseren Messungen betrug die Korrektur für $\lim \pi/c$ rund 10^{-3} cm; der Fehler bei einem ohne diese Korrektur bestimmten Molgewicht von $5 \cdot 10^5$ würde daher bei 2% liegen.

In der Tab. 2 sind die Ergebnisse von osmotischen Messungen zusammengefaßt, die teils bei 20°, teils bei 30° C ausgeführt wurden.

Tabelle 2

Osmotische Drucke von Polyvinylchloriden in Cyclohexanon

Meß-temp.	Pol.	c (g/l)	h (cm)	π (g/cm²)	π/c	M (10^3)
20° C	30/2	3,43	1,31	1,24	0,363	97,4
		6,73	3,40	3,23	0,479	
		10,92	7,41	7,05	0,646	
	50/1	0,82	0,45	0,43	0,526	47,7
		1,60	0,95	0,89	0,558	
		2,72	1,69	1,61	0,590	
		5,19	3,63	3,45	0,665	
		7,70	6,20	5,89	0,765	
		10,47	9,69	9,22	0,882	
	70/1	2,02	2,13	2,02	0,999	25,0
		4,05	4,62	4,39	1,085	
		8,05	10,48	9,97	1,237	
30° C	30/1	3,54	1,44	1,35	0,382	97,3
		5,44	2,55	2,40	0,441	
		10,01	6,36	6,00	0,599	
		13,73	10,97	10,38	0,756	
	40/1	3,94	2,07	1,95	0,495	66,4
		7,92	5,17	5,13	0,648	
		10,97	9,15	8,62	0,788	
		15,33	15,27	14,41	0,941	
	60/1	2,43	2,16	2,03	0,838	32,3
		6,56	6,89	6,49	0,990	
		7,07	7,50	7,07	0,998	
		9,83	11,85	11,17	1,137	

Auch die höchstmolekularen der untersuchten Polymerisate ergeben noch bis herab zu Konzentrationen von 2 g/l gut meßbare Steighöhen. Es besteht in allen untersuchten Fällen innerhalb der Versuchsgenauigkeit eine lineare Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration; außerdem ist die Neigung der π/c gegen c-Geraden mit sehr guter Näherung für alle Substanzen die gleiche (Abb. 1). Der Grenzwert des reduzierten osmotischen Druckes für $c = 0$ und damit das Molekulargewicht kann daher aus diesen Messungen genau bestimmt werden.

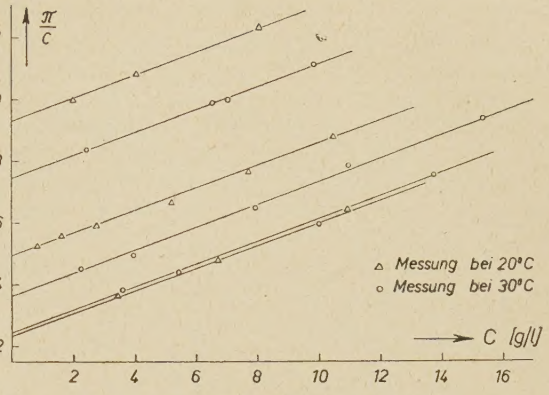

Abb. 1 Osmotische Messungen an Polyvinylchloriden in Cyclohexanon

Nach der Huggins-Floryschen[10]) Theorie gilt für die Konzentrationsabhängigkeit von π/c

$$\frac{\pi}{c} - \frac{RT}{3\,V_1 \cdot \varrho_2^3}\,c^2 = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{V_1\,\varrho_2^2}\,(0{,}5 - \mu)\,c.$$

ϱ_2 Dichte des Polymeren,
M_1 Molgewicht des Lösungsmittels,
M_2 Molgewicht des Polymeren,
V_1 Molvolumen des Lösungsmittels,
c Konzentration des Polymeren g/l.

Die Größe des zweiten Gliedes auf der linken Seite der Gleichung beträgt für Polyvinylchlorid in Cyclohexanon bei 30° C lediglich $3{,}88 \cdot 10^{-2} \cdot c^2$, kann daher bei unseren Messungen (Konzentration unter 15 g/l) vernachlässigt werden. Dadurch ist die Neigung der π/c-Geraden $\frac{d\,(\pi/c)}{dc}$ annähernd gegeben durch

$$\frac{d\,(\pi/c)}{dc} = \frac{RT}{V_1\,\varrho_2^2}\,(0{,}5 - \mu) = B \quad B = \text{Nichtidealitäts-koeff.}$$

wo

$$\mu = \alpha + \frac{K\,V}{RT}$$

und K der Proportionalitätsfaktor in der van Laarschen Beziehung für die Verdünnungsenthalpie ist:

$$\Delta H_1 = K \cdot V_1 \cdot \varphi_2^2$$

φ_2 . . . Volumenbruchteil des Polymeren in der Lösung.

Ein negativer Wert für K (exotherme partielle Verdünnungsenthalpie) gibt daher einen positiven Beitrag zur Neigung; je exothermer die Verdünnung, um so steiler wird ceteris paribus die π/c-Gerade. Der

[10]) Flory, P. J., J. Chem. Phys. **9**, 660 (1941); J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942). — Huggins, M. L., J. Chem. Phys. **9**, 440 (1941); J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942); Ind. Eng. Chem. **35**, 216 (1943).

verhältnismäßig große Wert für B ($B = 3{,}7 \cdot 10^2$ cm⁴/g) für Polyvinylchlorid in Cyclohexanon bei 30° C entspricht einem $\mu = 0{,}26$. Das stimmt gut mit dem von Doty und Mishuck[5]) an einer Polyvinylchloridfraktion in Cyclohexanon bestimmten Wert $\mu = 0{,}24$ bei 30° C überein. Diese Autoren haben auch die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes gemessen und ermitteln daraus das $K \cdot V_1$ zu -129 cal/Mol. Für α wird 0,46 angegeben. Es ist interessant, diese Zahlen mit den für das System Polystyrol—Toluol gefundenen[11]) ($\alpha = 0{,}48$, $K \cdot V_1 = -20$ cal/Mol, $B = 1{,}8 \cdot 10^2$ cm⁴/g) zu vergleichen. Das System Polyvinylchlorid—Cyclohexanon ist bedeutend stärker exotherm und dieser Umstand ist auch die hauptsächlichste Ursache für die stärkere Neigung der π/c-Geraden.

Infolge der Unabhängigkeit der π/c-Geraden vom Molgewicht genügt eine einzige verläßliche osmotische Messung, um im Bereich $M = 33000-100000$ das Molgewicht zu bestimmen:

$$M = \frac{RT}{\lim_{c \to 0}(\pi/c)} = \frac{RT}{\pi/c - Bc}$$

Das Nomogramm (Abb. 2) ermöglicht die direkte Bestimmung des $\bar{M}$ aus der osmotischen Steighöhe (in cm) einer PVC-Lösung in Cyclohexanon bei 30° C: man verbinde h und c durch eine Gerade und lese auf ihrem Schnittpunkt mit der M-Skala das Molgewicht $\bar{M}$ beziehungsweise den mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}$ ab. Außerdem läßt sich mit Hilfe dieses Nomogramms sofort die Größe von π in g/cm² angeben.

Die untersuchten Polymerisate haben, nach ihrem Bildungsmechanismus zu schließen, mit großer Wahrscheinlichkeit eine Verteilungsfunktion von der Form[12])

$$W(P)\,dP = (1-\alpha)^2 \cdot P \cdot \alpha^P \cdot dP$$

W (P) dP	Gewichtsbruch des Polymeren mit Polymerisationsgrad P bis P + dP,
P	Polymerisationsgrad = M/M_o,
M	Molekulargewicht des Polymeren,
M_o	Molekulargewicht des Monomeren,
$\bar{P}$	Mittlerer Polymerisationsgrad des gesamten Polymerisats.

$$\alpha = (\bar{P}-1)/\bar{P}$$

Das bedeutet, daß auch in dem niedrigstmolekularen der untersuchten Polymeri-

[11]) Breitenbach, J. W., H. P. Frank, Mh. Chem. **79**, 531 (1948).

[12]) Schulz, G. V., Z. Phys. Chem. **B—30**, 379 (1935); Z. Phys. Chem. **B/43**, 25 (1939).

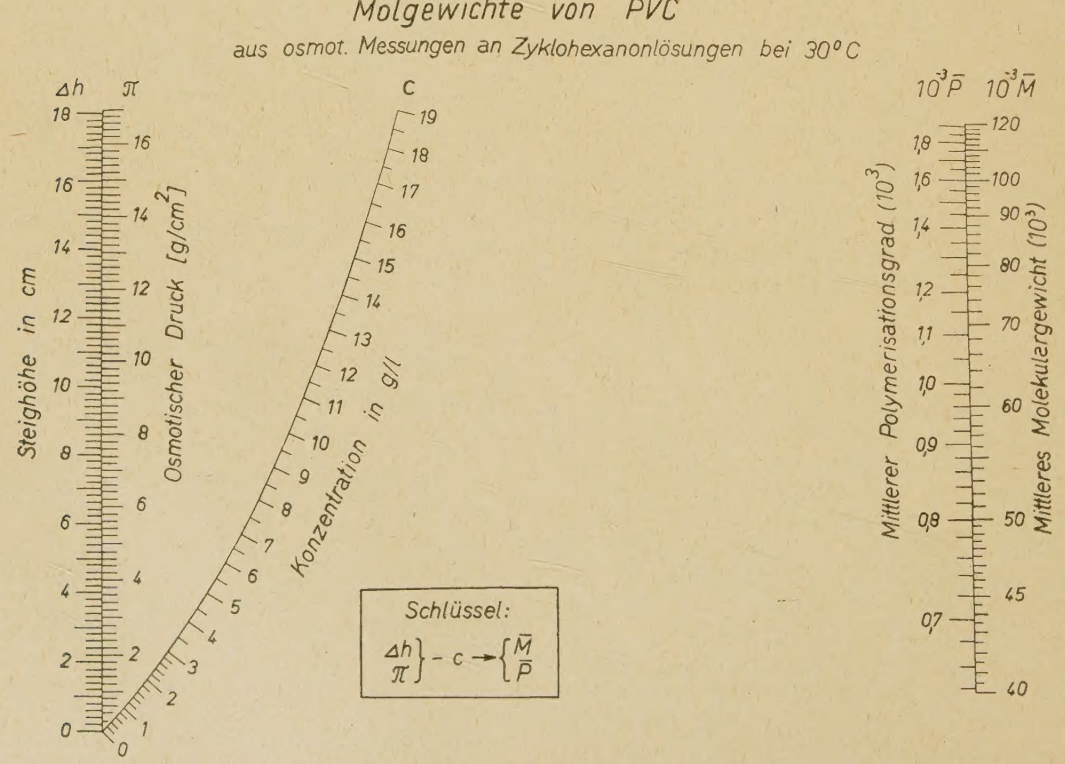

Abb. 2 Nomogramm zur Auswertung osmotischer Messungen an Polyvinylchlorid in Cyclohexanon bei 30° C

sate (P = 400) nur 0,03% einen Polymerisationsgrad bis 10 haben, eine Menge, deren Entfernung beim Umfällen ohne Einfluß auf das Ergebnis ist.

Auch der Anteil an diffusionsfähigem Polymeren ist daher vernachlässigbar gering.

Andererseits ergibt sich für das Polymerisat mit dem höchsten Molgewicht ($\bar{P}$ = 1600), daß im Polymerisationsgradbereich

bis 5000	81,3%
bis 7000	93,0%
bis 10000	98,5%
bis 20000	99,5%

der Substanz liegen. Man wird daraus durch sorgfältige Fraktionierung in nennenswerter Menge noch Polyvinylchlorid mit einem $\bar{P}$ = etwa 10000 gewinnen können. Noch höher molekulare Polymerisate sind in homogener Phase nur durch Herabsetzung der Polymerisationstemperatur erhältlich; ob sich bei der Polymerisation in Emulsion wesentlich höhere P-Werte erreichen lassen, wird untersucht.

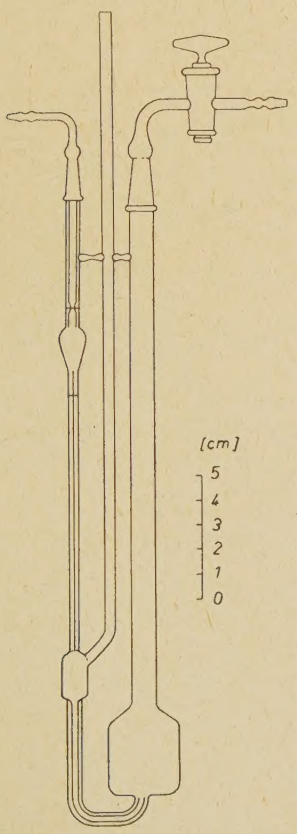

Abb. 3 Ubbelohde-Verdünnungsviskosimeter

Viskositätsmessungen

Messungen der Viskosität wurden bei 20° C in Cyclohexanon ausgeführt. Zwei verschiedene Viskosimeter wurden zu diesem Zwecke verwendet (einfaches Ostwald- und Ubbelohde-Verdünnungsviskosimeter, Abb. 3).

Die Durchflußzeiten der reinen Lösungsmittel lagen zwischen 184 und 407 Sekunden je cc, so daß auf eine kinetische Korrektur verzichtet werden konnte. Der Vorteil eines Verdünnungsviskosimeters liegt bekanntlich darin, daß die gewünschten Konzentrationen im Viskosimeter selbst hergestellt werden können; dadurch wird das Entleeren, Spülen und Trocknen zwischen aufeinanderfolgenden Messungen bei verschiedenen Konzentrationen vermieden. Die Bauweise des Viskosimeters nach dem Prinzip von Ubbelohde (hängendes Kugelniveau) macht die Durchflußzeit unabhängig vom Volumen der Flüssigkeit im Viskosimeter; deshalb genügt es — im Gegensatz zu einem Ostwald-Verdünnungsviskosimeter —, die Durchflußzeit des reinen Lösungsmittels (t_o) mit einer beliebigen Flüssigkeitsmenge zu bestimmen; der gewonnene Wert gilt für sämtliche Messungen der Konzentrationsreihe als t_o in der Gleichung

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o} \cdot \text{(t ... Durchflußzeit der Lösung)}$$

Für die Zeitmessungen wurde eine Stoppuhr verwendet, die eine Ablesung der Durchflußzeiten auf 0,01 Sekunden gestattet. Die mittlere Streuung der gemessenen Zeiten betrug meist nur wenige Hundertstel Sekunden. Tab. 3 faßt die wichtigsten Meßresultate zusammen.

Tabelle 3
Viskositätsmessungen an Polyvinylchloridlösungen in Cyclohexanon bei 20° C

Polymeres	c (g/l)	η_{sp}	$[\eta] \cdot 10^2$ (l/g)
30/1	0,53	0,108	19,3
30/2	1,03	0,215	19,1
40/1	1,49	0,228	13,8
50/2	1,24	0,140	10,7
	2,47	0,302	10,7
60/1	1,69	0,135	7,51
70/1	1,76	0,114	6,12
30/3	1,53	0,325	18,5
	2,30	0,523	18,6
	4,60	1,248	18,8
40/1	1,36	0,203	13,7
	2,04	0,318	13,6
	4,07	0,715	13,6
50/3	2,09	0,223	9,6
	4,18	0,481	9,4
	8,36	1,094	9,3
60/2	2,96	0,240	7,30
	3,95	0,333	7,32
	5,92	0,530	7,30
70/2	4,65	0,329	6,15
	6,01	0,439	6,11
	14,02	1,224	6,07

In dem untersuchten Bereich besteht eine streng lineare Abhängigkeit der redu-

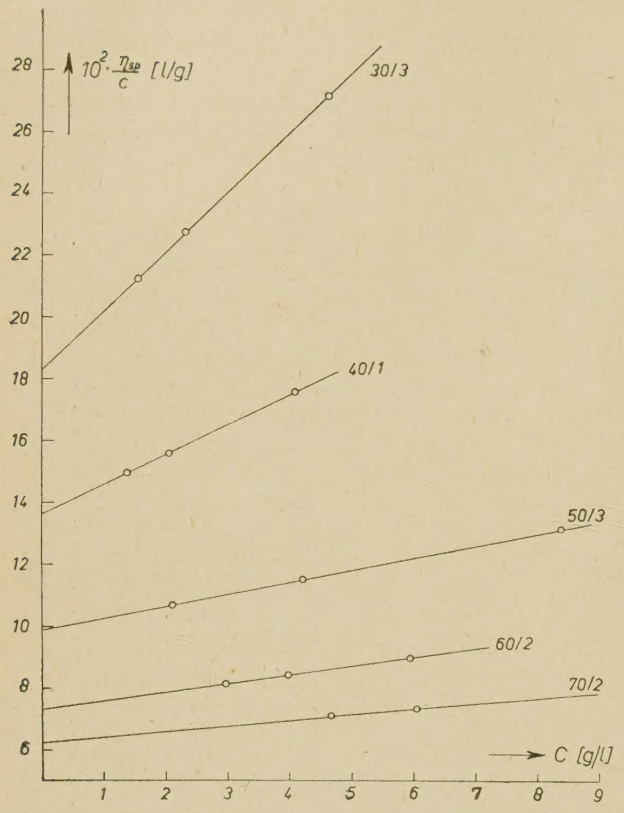

Abb. 4 Viskositätsmessungen an Polyvinylchloridlösungen in Cyclohexanon

zierten spezifischen Viskosität von der Konzentration (Abb. 4).

Der Grenzwert für die Konzentration Null, die Grundviskosität $[\eta]$, kann daher mit befriedigender Genauigkeit ermittelt werden. Die Steigung (m) der η_{sp}/c gegen c-Geraden nimmt mit steigender Grundviskosität zu. Im doppelt logarithmischen Netz ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen m und $[\eta]$ (Abb. 5), aus der man

$$m = 0{,}52\,[\eta]^2$$

erhält. Die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von c entspricht daher der von Huggins[13]) angegebenen Beziehung

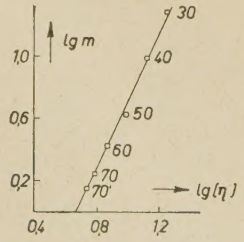

Abb. 5 $[\eta]$-m-Diagramm

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'\,[\eta]^2$$

mit k′ = 0,52. Aus einer Viskositätsmessung bei einer bestimmten Konzentration kann der Wert für $[\eta]$ nach

$$(\eta) = \frac{\sqrt{1 + 2{,}08\,\eta_{sp}} - 1}{1{,}04\,c}$$

berechnet werden. Die Abb. 6 gibt ein Nomogramm für diese Beziehung.

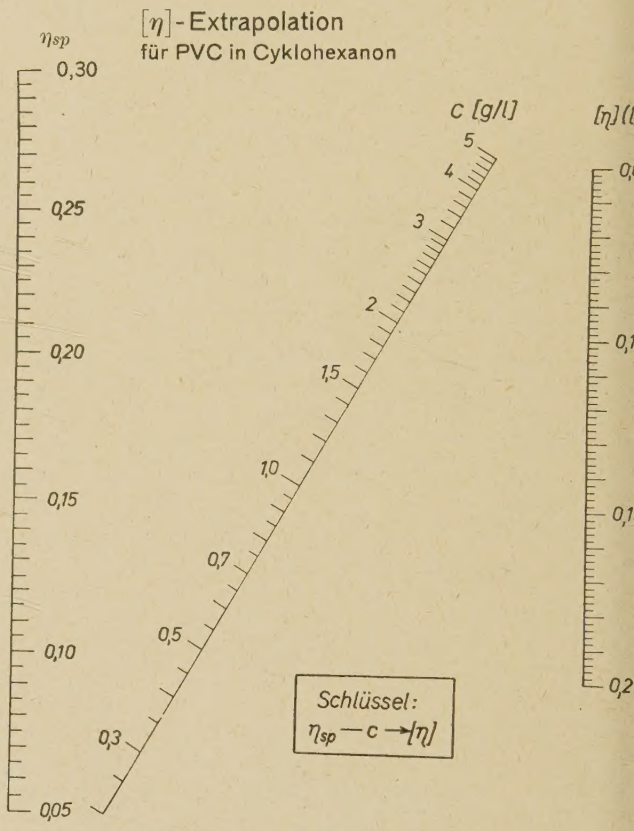

Abb. 6 Nomogramm zur Ermittlung der Grundviskosität von Polyvinylchlorid aus Viskositätsmessungen in Cyclohexanon

Eine einfache, rasche Ermittlung von $[\eta]$ ist bekanntlich auch durch eine Beziehung von der von Schulz und Blaschke[14]) angegebenen Form

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c\,(1 + k\,\eta_{sp})}$$

möglich. Man erhält bei den praktisch in Frage kommenden Werten für η_{sp} von 0,1 bis 0,3 für die meisten Zwecke genügend genaue $[\eta]$-Werte mit dem bequem zu handhabenden Ausdruck

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c\,(1 + 0{,}5\,\eta_{sp})}$$

[13]) Huggins, M. L., J. Am. Chem. Soc. **64**, 2716 (1942).

[14]) Schulz, G. V., F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130(1941).

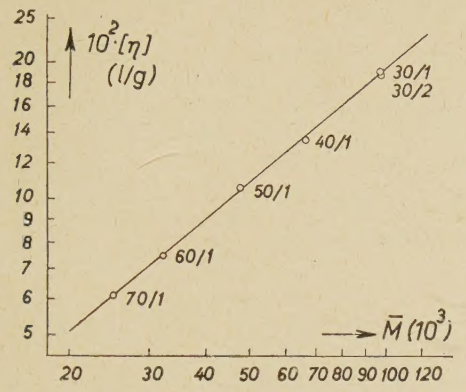

Abb. 7 Die [η]-M-Beziehung für Polyvinylchlorid.

Die Grundviskositäts-Molekulargewichts-Beziehung

Der funktionale Zusammenhang zwischen der Grundviskosität in Cyclohexanon und $\bar{M}$ wird bei den hier untersuchten Stoffen, wie man aus Abb. 7 ersieht, durch eine Beziehung

$$[\eta] = K \bar{M}^{\alpha}$$

mit $K = 1{,}16 \cdot 10^{-5}$ und $\alpha = 0{,}85$ wiedergegeben. Es ist daher

$$\bar{M} = 6{,}9 \cdot 10^5 \cdot [\eta]^{1{,}18} \quad [\eta] \text{ in lit./g.}$$

Auch in dem verhältnimäßig großen Wert von α drückt sich die „Güte" des Cyclohexanons als Lösungsmittel für Polyvinylchlorid aus. In dem schon früher zum Vergleich herangezogenen System Polystyrol — Toluol ist (ebenfalls für kinetisch definierte unfraktionierte Produkte) $\alpha = 0{,}80$. Aus dem von Breitenbach und Forster[4]) angegebenen Zusammenhang zwischen α und K'

$$\log K' = A\alpha + B$$

für Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln erhält man für $\alpha = 0{,}85$

$$\log [\eta] = 0{,}85 \log \bar{P} - 3{,}64 \quad \text{gegenüber}$$

$$\log [\eta] = 0{,}85 \log \bar{P} - 3{,}42 \quad \text{für Polyvinylchlorid}$$

in Cyclohexanon. Wenn die zahlenmäßige Übereinstimmung auch durchaus nicht so gut ist wie bei Polystyrol und Poly-p-Chlorstyrol, so läßt sie doch erkennen, daß es nicht sinnlos ist, bei gelösten Kettenmolekeln nach übereinstimmenden Lösungszuständen zu suchen, für die ein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen mittlerem Polymerisationsgrad und Grundviskosität besteht.

Die von uns für das Polyvinylchlorid gefundenen Zahlen ermöglichen es, wenigstens zunächst für kinetisch definierte Stoffe, aus einer einzigen Viskositätsmessung das mittlere Molgewicht zu berechnen. Während aber sowohl die Bestimmung des Molgewichtes aus dem osmotischen Druck als auch die der Grundviskosität aus der spezifischen Viskosität unabhängig von den Herstellungsbedingungen der Polyvinylchloride ist, trifft dies für die Beziehung zwischen Molgewicht und Grundviskosität nicht zu. Fraktionen, die man aus solchen Polymerisaten gewinnt, besitzen eine engere Verteilung. Dadurch haben sie bei gleicher Grundviskosität ein höheres Molgewicht. Das Gegenteil gilt für Polymerisate, die bei nicht konstanter Polymerisationstemperatur oder sonstigen inkonstanten Versuchsbedingungen gewonnen wurden.

Zusammenfassung

Es werden die Molekulargewichte von unfraktionierten Polyvinylchloriden, die unter reaktionskinetisch definierten, konstanten Bedingungen dargestellt wurden, bestimmt.

Der osmotische Druck von Lösungen in Cyclohexanon wird gemessen, und es wird eine Beziehung (Nomogramm) angegeben, nach der aus einer einzigen osmotischen Messung das Molekulargewicht berechnet werden kann.

Es wird die spezifische Viskosität von Lösungen in Cyclohexanon gemessen und eine Beziehung zur Berechnung des Grenzwertes der reduzierten spezifischen Viskosität für die Konzentration Null (Grundviskosität) angegeben.

Die Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung für die untersuchten Polymerisate ist

$$[\eta]_{Cyclohexanon} = 1{,}16 \cdot 10^{-5} \bar{M}^{0{,}85} \text{ l./g.}$$

oder $$\bar{M} = 6{,}9 \cdot 10^5 [\eta]^{1{,}18}.$$

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein in der Ultrazentrifuge unter Verwendung einer neuen Universalregistriermethode*) **)

Von Berthold H. Daimler (Kassel-Bettenhausen)

I. Teil: Die Universalregistriermethode

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1951)

Das Molekulargewicht hochmolekularer Substanzen läßt sich mit chemischen Methoden meist nicht genau genug bestimmen. Diese Stoffe bilden in vielen Fällen molekulardisperse Lösungen, die sich in der Ultrazentrifuge untersuchen lassen [z.B. (5) (10) (13) (32) (37)]. Es war die Aufgabe der Arbeiten, über die hier berichtet werden soll, einige bisher nach dieser Methode nicht hinreichend oder gar nicht untersuchte Substanzen in der Ultrazentrifuge zu studieren.

Für laufende Untersuchungen am besten geeignet ist die Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode. Kennt man die Dichte ϱ des Lösungsmittels und das partielle spezifische Volumen V der sedimentierenden Substanz, so ergibt sich bei bekannter Versuchstemperatur T und einer Diffusionskonstante D der Partikel nach der Formel von The Svedberg 37, 21 das Molekulargewicht zu

$$M = RT \cdot s/D(1 - V\varrho). \qquad [1$$

R ist die Gaskonstante, während s die Svedbergsche Sedimentationskonstante ist, die sich aus der Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen in der um eine Achse rotierenden Meßzelle ableitet (37).

Bei geeigneter Aufzeichnung dieses Vorganges läßt sich aus dem gleichen Versuch auch die Diffusionskonstante berechnen. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß man eine zweite Versuchsapparatur ebenso wie Umrechnung der Resultate auf gemeinsame Basis spart. Nach der Beziehung

$$D = RT/f \qquad [2$$

läßt sich die Diffusionskonstante durch den Reibungsfaktor f ausdrücken. Bei kugelförmigen Teilchen gilt für die molare Reibung zusätzlich das Stokessche Gesetz 23:

$$f = 6\pi\eta N \cdot a \qquad [3$$

mit $\pi = 3{,}14$, η = Viskosität des Lösungsmittels, N = Lohschmidtsche Zahl, a = Radius der Teilchen. Letzterer läßt sich in dem Fall kugeliger Teilchen, wenn er nicht ohnehin bekannt ist, mittels der bekannten Teilchendichte 1/V durch das Gewicht derselben ausdrücken. Daher kann man auf diese Weise eine Absolutbestimmung des Molekulargewichtes von Kugelmolekülen allein mit der Ultrazentrifuge nach der Geschwindigkeitsmethode durchführen.

Bei der Berechnung des Reibungsfaktors von anisodiametrischen Teilchen tritt zu obigem Ausdruck [3] noch der zunächst nicht bekannte *Formfaktor*, das ist der Quotient (f/f_0), hinzu (16) (37), wobei f_0 die unter Benutzung von [3] berechnete molare Reibung eines kugelförmig gedachten Teilchens von gleichem Gewicht ist. Die molare Reibung f selber wird vielfach nach Formel [2] aus Diffusionsmessungen bestimmt. Auch die Svedbergsche Formel [1] erfordert, wie schon gesagt, die Kenntnis von D.

Um die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge (bei ca. 100000facher Erdbeschleunigung) messen zu können, werden im allgemeinen Molekulargewichte von mindestens 20—30000 vorausgesetzt. Es sollten jedoch im Rahmen dieser Arbeit auch Substanzen mit einem Molekulargewicht von 5—10000 untersucht werden. Wegen der zu erwartenden schwachen Effekte waren eine große Anzahl von Versuchen und dazu eine empfindlich anzeigende Meßvorrichtung geboten.

Riesenmoleküle, deren Molekulargewicht um 1000000 liegt, sedimentieren trotz ihrer erheblichen Abweichung von der Kugelform etwas schneller als diejenigen der oben zuletzt genannten Größenklasse. Sie bilden aber bekanntlich schon bei mäßigen Konzentrationen stark viskose Lösungen. Zuverlässige Ergebnisse bekommt man erst dann, wenn die Lösung so verdünnt ist, daß das sedimentierende Teilchen nur noch gegen den viskosen Widerstand zu bewegen ist, den das Lösungsmittel allein bietet. Dann sind jedoch ebenfalls nur geringe Effekte zu messen und ist eine hochempfindliche Methode notwendig. Außerdem kann man das Molekulargewicht nur berechnen, wenn man auch die Diffusionskonstante kennt.

Bei Vorversuchen unter Anwendung der Lammschen Spaltmethode und der Absorptionsmethode zeigten sich bei den zu untersuchenden Substanzen Anomalien des meist nicht reproduzierbaren Versuchsablaufes. Nur eine fortlaufende Beobachtung oder automatische Registrierung ließen hoffen, diese Erscheinungen genauer erfassen zu können.

Es sind bereits eine Reihe von optischen Methoden zur Ausmessung von Konzentrationsgradienten in Flüssigkeiten in Gebrauch gekommen. Man kennt vor allem

*) Gekürzter Abdruck der Dissertation, Frankfurt am Main 1951.

**) Die hier gegebenen Literaturzitate (in runde Klammern gesetzt) finden sich am Schluß des im nächsten Heft erscheinenden 2. Teiles.

die Absorptionsmethode, Schlierenverfahren und Interferenzmethoden. Alle gebräuchlichen Methoden stellen hinsichtlich Arbeitsaufwand bei der Messung und Auswertung, sowie hinsichtlich Justierung große Ansprüche. Registrierende Meßmethoden haben sich bei Ultrazentrifuge, Diffusion und Elektrophorese noch nicht eingeführt.

So wurde eine vollautomatische optische Registriermethode mit zahlreichen meßtechnischen Vorzügen für die Durchführung der geplanten Versuche entwickelt (6). Es ergeben sich völlig neuartige, filmähnliche Registrierstreifen, die eine ununterbrochene Aufzeichnung des Versuchsablaufes darstellen. Bevor auf die Versuche selber eingegangen wird, sollen die Konstruktion und Wirkungsweise dieser Universalregistriermethode, die erstmals die Kurven des Brechungsindexverlaufes und der Sedimentationsgeschwindigkeit in einem Diagramm enthalten, beschrieben werden. Die Methode gestattet über die obengenannten Fälle hinaus allgemein die fortlaufende Aufzeichnung von Änderungen der Lichtabsorption oder des Brechungsindex in durchsichtigen Medien.

Bisher gebräuchliche Verfahren zur Messung von Konzentrationsgradienten in Flüssigkeiten.

Messungen mit der Ultrazentrifuge werden ebenso wie Elektrophorese- und Diffusionsversuche unter Verwendung besonders schlierenoptischer Verfahren ausgeführt. Es handelt sich stets darum, entweder die Änderung der Konzentration c an gelöstem Stoff mit der Zeit t oder dem Ort x in der Meßzelle zu ermitteln.

Die Meßzellen zur Aufnahme der Lösung der hochmolekularen oder hochpolymeren Substanz sind in der Beobachtungsrichtung durchsichtig. Verursacht die Substanz eine merkliche Erhöhung der Lichtabsorption in der Lösung, so kann die Absorptionsmethode angewendet werden (37). Eine genaue Auswertung nach diesem Verfahren ist aber so schwierig, daß man dasselbe meist zugunsten anderer Methoden aufgegeben hat.

Die Schlierenverfahren gestatten die Sichtbarmachung von Konzentrationsgradienten dc/dx. Sie sprechen unmittelbar an auf Gradienten dn/dx des Brechungsindex n. Bei der reinen Diffusion ist zu einem bestimmten Zeitpunkt längs einer Richtung die Konzentration von Punkt zu Punkt verschieden. Bei der Sedimentation und der Elektrophorese verschiebt sich der Konzentrationsverlauf, beispielsweise der Ort des stärksten Gradienten, mit der Zeit längs der gleichen Achse, auf der schließlich auch noch die Ortskoordinate zu zählen ist. Es entsteht somit das Problem, aus diesen drei verschiedenen, auf einer Achse erscheinenden Angaben anschauliche, das heißt zweidimensionale Diagramme herzustellen.

Die zunächst in Gebrauch gekommenen schlierenoptischen Verfahren — Toeplersche Schlierenmethode, Skalen- und Spaltmethode nach Lamm (37) — machen es erforderlich, ein eindimensional erscheinendes Diagramm nach Ausmessung in ein rechtwinkliges Koordinatensystem zu übertragen. Man erhält dann erst die sogenannten Gradientenkurven, d. h. die Größe von dn/dx als Funktion von x. Dabei ist der Zeitaufwand erheblich, besonders für die die besten Ergebnisse liefernde Skalenmethode (3) (17).

In dem Bestreben, direkt gradientenkurvenschreibende Methoden zu entwickeln, wurden mehrere Vorschläge vorgebracht. Schardin schlug einen tordierten Spiegel vor und Thovert einen Schrägspalt mit Zylinderlinse (29). Eingeführt haben sich das Verfahren von Andersson (1) und vor allem die auf die Vorschläge von Thovert aufbauenden Methoden von Philpot (24) und Svensson (38). Das Problem, Momentaufnahmen der Gradientenkurve direkt photographisch herzustellen, läßt sich damit zufriedenstellend lösen.

Die Entwicklung bei den Interferenzmethoden ist noch im Fluß. Man ist auch hier bestrebt, von der punktweisen Ablesung zur kontinuierlichen photographischen Darstellung der Gradientenkurven zu gelangen (43) (44) (45) (46). Wegen der großen Anforderungen an die Justierung solcher optischen Systeme hat man Interferenzverfahren vornehmlich nur für Untersuchungen angewendet, bei denen die Meßzelle stillsteht.

Verfahren, die die zeitlichen Änderungen in der Meßzelle unmittelbar aufzeichnen (Registrierung), sind nur in geringer Zahl bekannt geworden und haben sich nicht durchsetzen können. Wiegner und Gessner (9) haben bei langsam laufenden Sedimentationsvorgängen mit der Absorptionsmethode Registrierungen durchgeführt. Schardin (29) schlug das neuerdings von Mortensen (20) modifizierte Gitterblendenverfahren für die Registrierung vor. — Es muß angenommen werden, daß man die bisherigen Vorschläge deshalb trotz der bekannten Vorzüge einer automatischen Registrierung nicht aufgegriffen hat, weil man auf die besonders zweckmäßigen Gradientenkurven nicht verzichten will.

Daß andererseits das Bedürfnis nach noch größerer Anschaulichkeit besteht, wie sie ja aus der Wiedergabe des zeitlichen Ablaufes eines Versuches resultiert, geht aus den zahlreichen Anordnungen hervor, die zu diesem Zweck bisher getroffen worden sind. Entweder zeichnet man zeitlich nacheinander entstandene Kurven gemeinsam in ein Diagramm (3) (4), oder man nimmt sie auf eine gemeinsame photographische Platte auf (28). Sehr deutlich zeigt dies auch eine Anordnung nacheinanderfolgender Philpot-Svensson-Aufnahmen, die untereinander (42) angeordnet sind.

Die Universal-Registriermethode

Die bisher nur kurz beschriebene (6) neue Registriermethode liefert die gleichen Kurven wie die Philpot-Svensson-Methode und zeichnet zudem den zeitlichen Versuchsablauf selbsttätig vollständig auf. Sie kann als Schlierenmethode oder unter Be-

nutzung der Absorption verwendet werden, ebenso wie beide Arten der Messung gleichzeitig angewendet werden können.

In der erwähnten ersten Mitteilung (6) über die Registriermethode wurde vereinfacht der gesamte optische Aufbau und die Wirkungsweise wiedergegeben. Den Aufbau einer Ultrazentrifugenanlage zeigen noch einmal die Abb. 1a und 1b. Allerdings sind hier die Schlierenblende und der Film, welche zur Registrierung benötigt werden, nicht eingezeichnet.

Ausgehend von der Spaltmethode nach Lamm (37) sei an Hand der Abb. 5 das Prinzip noch einmal erläutert. a ist die Dicke der Meßzelle in der Seitenansicht (oben). Vom beleuchteten Spalt S tritt das Licht

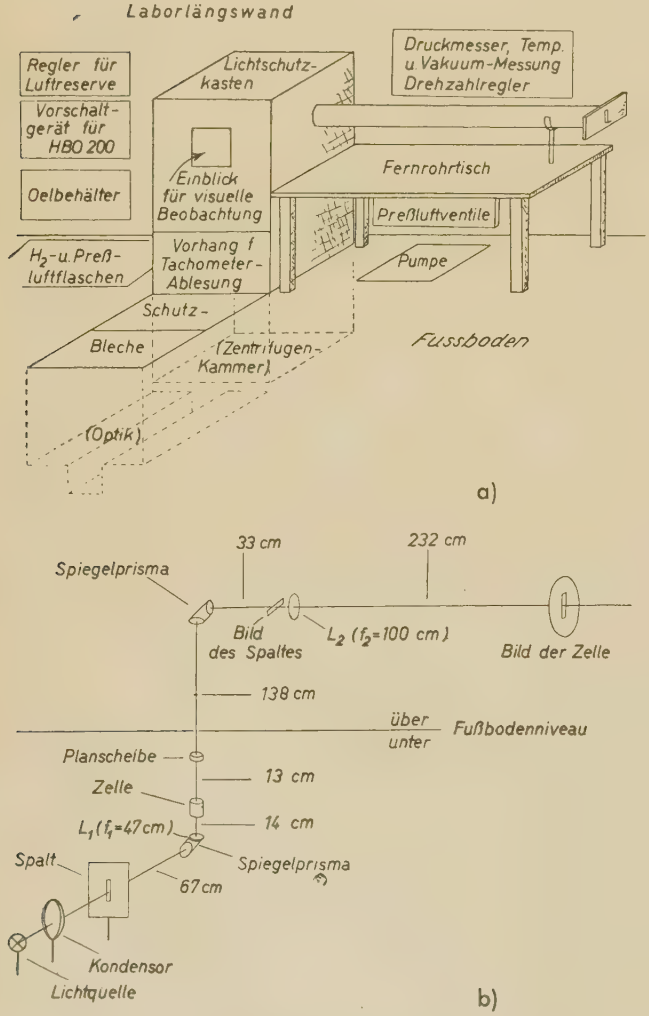

Abb. 1 Anordnung der Ultrazentrifugenanlage teils über, teils unter Fußbodenniveau

a) Schematische Ansicht

b) Abmessungen der Optik, Abbildung im gleichen Maßstab wie a)

über die Linse L_1 durch die Meßzelle U und vereinigt sich in der Ebene R zu einem Bild des Spaltes. Herrscht an der Stelle x in der Zelle ein Brechungsindexgefälle dn/dx, so wird das dort durchtretende Licht abgelenkt und führt zu einem in der Ebene R verschobenen Spaltbild. Meist ruft die Stelle stärkster Brechungsindexänderung ein lichtstärkeres, neben dem unabgelenkten Spaltbild auf einer Mattscheibe sichtbares Bild hervor. Dazwischen befindet sich dann eine Zone geringerer Helligkeit. Dies sind die von den übrigen Punkten in der Zelle ausgehenden Spaltbilder mittlerer Ablenkung.

Die Ablenkung ist dem Gradienten proportional. Wenn man daher in Abb. 5 (siehe weiter unten) von unten kommend zunächst das am meisten abgelenkte Spaltbild verdeckt, so fehlt bei der Abbildung der Zelle U durch die Linse L_2 in die Ebene P (zunächst ohne die Zylinderlinse L_3) das Licht, um die Zone mit dem maximalen Brechungsindexgradienten wiederzugeben. Die „Schliere" in der Zelle wird als „Bande", d. h. als dunkler Horizontalstreifen, auf der Mattscheibe oder photographischen Platte in der Ebene P abgebildet.

Die Mitte der Bande gilt als Maß für den Ort der Schliere. Die Bande wird um so breiter, je näher man die Blende an das unabgelenkte Spaltbild heranbringt, bis schließlich das ganze Bild verdunkelt ist.

Es ist nun möglich, dieses Verfahren so abzuändern, daß man bei fortschreitender Bewegung der Schlierenblende in der Ebene R den Film in der Ebene P gleichförmig seitlich verschiebt. Was sich dabei abspielt, erklärt man am besten in einzelnen Schritten (6)*). Abweichend davon kann man die einzelnen Schritte auch wie folgt darstellen. Eine Bande habe eine bestimmte Breite bei einer bestimmten Stellung der Blende. Vor dem Film sei ein vertikaler Spalt angebracht. Nach Belichtung rückt man die Blende und den Film ein Stück weiter. Letzteren verschiebt man um die Breite des Vertikalspaltes. Die neue Bande ist nach obigem breiter, die nächste noch breiter und so fort. Auf dem Film erhält man

*) Nach Erscheinen dieser Arbeit (6) hatte H. Svensson im Juni 1951 die Freundlichkeit, Verfasser auf ähnliche Entwicklungen hinzuweisen, die während des Krieges in den USA veröffentlicht worden sind, wie z. B. Longsworth, Chem. Rev. **30**, 323 (1942). Dabei handelt es sich aber nicht um Registriermethoden. Ferner wurden keine schmalen Kurven, sondern Silhouetten dargestellt.

eine treppenartig begrenzte Silhouette. Unten wird gezeigt werden, daß die Begrenzung der Silhouette mit der Gradientenkurve übereinstimmt, sobald man Blende und Film gleichzeitig kontinuierlich bewegt.

Verwendet man statt der ausgedehnten Schlierenblende eine solche, die einen horizontalen Schlitz hat, so spielt sich bei deren Bewegung der komplementäre Vorgang ab, da Blende und Schlitz ihrerseits gewissermaßen komplementär zueinander sind. Bei der Bewegung des Schlitzes ebenfalls von unten nach oben wird durch den oberen Rand desselben zuerst das Licht freigegeben, das die Oberkante der Blende zuerst verdeckt hatte. Auf dem Film entsteht die gleiche Begrenzungslinie wie zuvor, nur ist schwarz, was vorher weiß war, und umgekehrt.

Beide Vorgänge spielen sich nacheinander ab, wenn man eine schmale, stegförmige Blende verwendet. Je schmäler die Stegblende ist, um so dichter rücken die Randlinien der komplementären Silhouetten zueinander. Schließlich bleibt nichts anderes mehr übrig als eine schwarze, schmale Linie auf hellem Grund. Diese Linie ist die gewünschte Gradientenkurve.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wird auf die Eigenschaften dieser Kurven näher eingegangen werden, während zuerst noch die erforderliche Apparatur beschrieben werden soll.

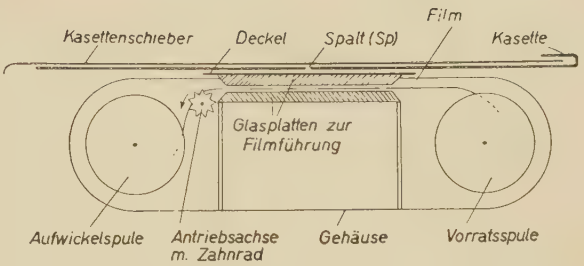

Abb. 2 Schematische Ansicht (Schnitt) der Filmkassette von oben

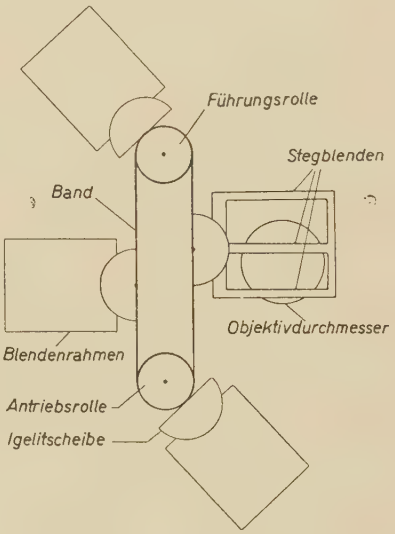

Abb. 3 Schematische Darstellung der 12-Stege-Blende

Apparative Einrichtung für die Registriermethode.

Neben der normalen Optik für die Spaltmethode, wie sie die Phywe A.G. (25) liefert, braucht man eine bewegliche Blende und eine Vorrichtung für den Filmtransport. Eine Zylinderlinse vor dem Vertikalspalt in Abb. 5 kann zur Erhöhung der Lichtausbeute verwendet werden.

Verfasser verwendete eine Kassette für Kleinbildfilm 24×36 mm (14), die zur Aufnahme von 2 m Film geeignet war, zum Einschieben in einen Schwalbenschwanz am Fernrohrende hergerichtet wurde und nebst einer Schieberblende einen Mechanismus für absolut gleichmäßigen Filmtransport erhielt. Die Filmkassette zeigt die Abb. 2. Bei einer Transportgeschwindigkeit von 20 cm/h reicht die Kassettenfüllung für 10 Stunden.

Voraussetzung für vollautomatische Registrierung ist eine Blendenvorrichtung, die für regelmäßige Wiederkehr einer vor dem Objektiv L_2 vorüberwandernden Stegblende sorgt. Die Ausführungsform nach Abb. 3 hat sich gut bewährt. Sie besitzt vier Rahmen mit je drei Stegen, welche absolut horizontal, äquidistant und mit konstanter Geschwindigkeit nacheinander das Objektiv passieren. Die Stege waren 2 mm breit, ihr Abstand betrug 2 cm und die Geschwindigkeit vor der Linse 20 cm/h.

Film und Blenden wurden gemeinsam angetrieben. Die Geschwindigkeiten und ihr Verhältnis war einstellqar, doch ergab sich, daß die oben angeführten Daten für praktisch alle Versuche zweckmäßig waren. Es entstanden also, wie man nachrechnet, 10 Kurven in einer Stunde, was auch für ausgesprochene Kurzversuche noch eine genügende Kurvenzahl ergibt. Zweckmäßig ist ferner eine Zeitschreibung auf dem Film, da die Filmlänge zugleich als Zeitachse auftritt.

Der Beleuchtungsspalt hatte eine Breite von 0,1 bis 0,3 mm und wurde 2,5fach vergrößert in die Ebene R abgebildet. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200 (Osram). Es wurde der Agfa-Film Isopan Ultra (23/10 Din) verwendet und gegebenenfalls auf Agfa-Copex-Papier abgezogen.

Lichtabsorption in der Zelle ist auch auf dem Film erkennbar. Im Gegensatz zu anderen Meßmethoden stört sie aber die Auswertung nicht. Die Gradientengipfel sind immer noch zu sehen, die Kurve ist nur in Gebieten völliger Schwärzung der Filmkopie nicht erkennbar. Zudem kann man den Streifen dann immer noch nach der Absorptionsmethode auswerten. Will man nur die Absorption messen, so stellt man den Blendentransport ab.

Nachdem die Kassette gefüllt eingesetzt ist, erschöpft sich die Bedienung der Registriermethode in der Betätigung des Antriebes. Eine Anzeigevorrichtung für den noch unbelichteten Filmvorrat in der Kassette erwies sich als nützlich.

Referenzlinie

Zu jedem Versuch gehört bei exaktem Arbeiten eine Referenzversuch (37). Zur

Ausmessung der Kurvenhöhe ist die Kenntnis der Basislinie erforderlich, die zunächst durch $dn/dx = o$ charakterisiert ist. Man darf sich aber nicht auf die sog. „unabgelenkte Basis" in Abb. 4 beziehen, die bei optisch leerer Zelle registriert wird (6) und auch stets auf dem Registrierstreifen oberhalb des Flüssigkeitsmeniskus sichtbar ist. Vielmehr ist als Referenzlinie die sog. „abgelenkte Basislinie" gültig, die von der Registriermethode geliefert wird, wenn man die gleiche Lösung mit all ihren Bestandteilen untersucht, ausgenommen die hochmolekulare Substanz, welche ausgemessen werden soll (Referenzversuch).

Genau die gleichen Versuchsbedingungen für den Referenzversuch kann man nur erzwingen, wenn man ihn gleichzeitig mit dem Hauptversuch ablaufen läßt. Dazu wird vorgeschlagen, die Balancezelle im Ultrazentrifugenrotor als Referenzzelle in gleicher Weise zu füllen wie die Meßzelle. Entsprechend kann man bei den anderen Versuchstechniken verfahren. Damit sich die übereinanderprojizierten Bilder von den beiden Zellen nicht stören, verdeckt man die Referenzzelle mit einem Diaphragma wie in Abb. 4, so daß die Referenzlinie nur punktiert oder gestrichelt erscheint. Damit erhält man Registrierdiagramme, die allen Anforderungen genügen, die bei einer genauen Auswertung zu stellen sind.

Theorie der Universal-Registriermethode

Die optische Anordnung zeigt schematisch die Abb. 5. Der Strahlengang ist in Seitenansicht (oben) und Grundriß (unten) etwas verschieden und aus dem Schrifttum

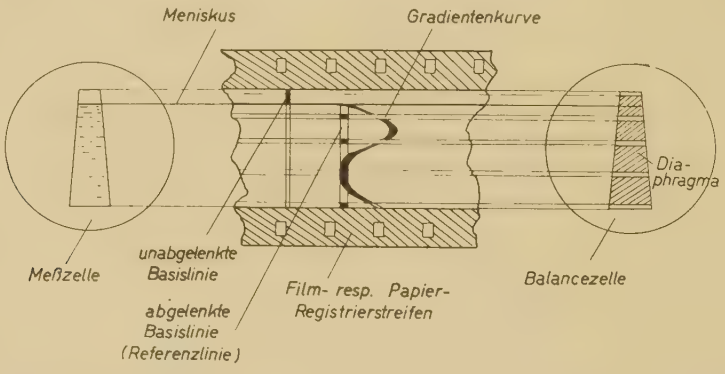

Abb. 4 Anordnung zur gleichzeitigen Registrierung von Gradientenkurve und Referenzlinie

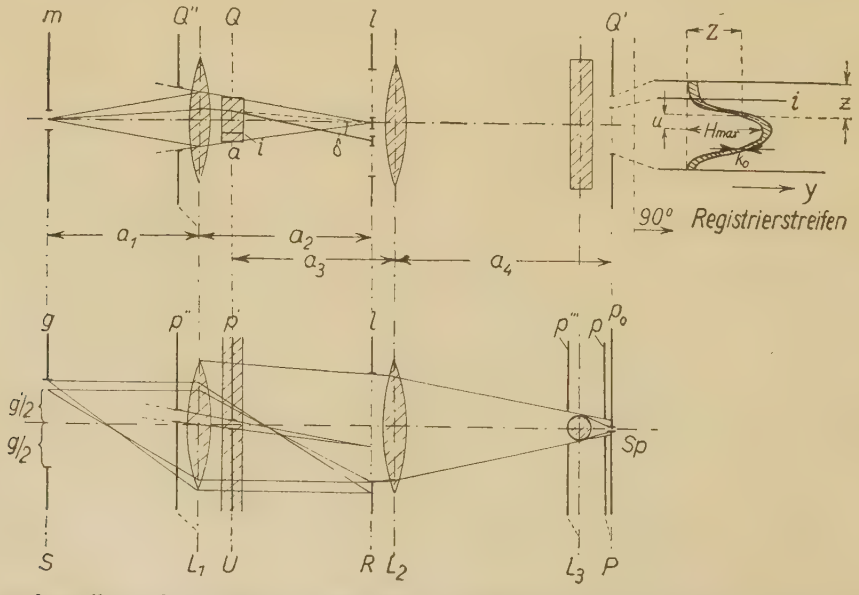

Abb. 5 Gesamtdarstellung der optischen Anordnung. Seitenansicht oben, Grundriß darunter. Oberhalb der Blenden steht ihre Breite in der betreffenden Ebene. Die Bezeichnung der Ebene ist ganz unten eingetragen. Weitere Bezeichnungen sind in den Detailzeichnungen im Text

(20) (29) (37) im wesentlichen bekannt, da er auf die Spaltmethode aufgebaut ist.

Das Licht geht von dem Beleuchtungsspalt in der Ebene S aus, dessen Abmessungen man aus der Abb.5 zu m · g entnimmt, geht durch die Linse L_1 und die Zelle U hindurch und wird zu einem Spaltbild in der Ebene R vereinigt. Andererseits findet eine Abbildung der Zelle U mittels der Linse L_2 in die Ebene P statt, wo sich der Vertikalspalt Sp und die Mattscheibe oder Filmschicht befindet. Hieran ändert die Zylinderlinse L_3 nichts Wesentliches. Einige der eingetragenen Blenden sind nicht reell, sondern dienen als virtuelle Blenden nur für die Berechnung der Bildgröße und Filmbelichtung.

Kurvenhöhe, Verstärkungsfaktor, Bildgröße

An einer Stelle x in der Zelle U, deren Gesamthöhe Q ist, werde durch den Gradient dn/dx ein Strahl um den Winkel δ abgelenkt. Nach Abb. 5 ist dieser Stelle weiter eine Stelle auf der Gradientenkurve (oben rechts) zugeordnet, die vom oberen Ende der Strecke Q' um $z = a_4/a_3 \cdot x$ entfernt ist. Es muß nun bewiesen werden, daß die Kurvenhöhe Z an dieser Stelle proportional dn/dx resp. dem Winkel δ ist.

Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt von Abb. 5. Die Filmebene P ist wiederum in die Zeichenebene geklappt. Auf dem Film entsteht ein Koordinatensystem (z, Z). Dabei sind Differenzen in y, welche mit Z bezeichnet sind, ebenso wie die Zeit t nach rechts positiv zu zählen, wenn sich der Film in Pfeilrichtung nach links bewegt. Die Buchstaben entsprechen weitestgehend den von The Svedberg (37) gewählten.

Man entnimmt aus Abb. 6 für ein Wegstück in der Ebene R

$$b = a_3 \cdot \delta. \qquad [4$$

Nach Svedberg (37) gilt mit der Zelldicke a und der Konzentration c

$$\delta = a \cdot n' = a \cdot dn/dx = a\alpha \cdot dc/dx. \qquad [5$$

Daselbst ist für das Brechungsinkrement α, welches konzentrationsunabhängig vorausgesetzt wird, gesetzt

$$\alpha = dn/dc. \qquad [6$$

Durch Formeln [4] und [5] ist der Zusammenhang zwischen n' und b gegeben. Da die Abhängigkeit der Größe Z von n' gesucht ist, bleibt noch zu zeigen, wie b und Z zusammenhängen. Bei einer Blendengeschwindigkeit v und der Filmgeschwindigkeit w gilt

$$1/v \cdot b = 1/w \cdot y \text{ oder } y = w/v \cdot b. \qquad [7$$

Aus [4], [5] und [7] ergibt sich für ein Intervall $y - y_o$ in der Ebene P

$$y = w/v \cdot a_3 \cdot a(n' - n'_o) = Z. \qquad [8$$

Die Kurvenhöhe Z soll aber gemessen werden oberhalb der Basis, welche durch $y_o = n'_o = o$ gekennzeichnet ist. Durch die Formel [8] ist demnach bewiesen, daß die Höhe Z der Gradientenkurve dem Brechungsindexgradienten n' in der Zelle proportional ist.

Der Faktor

$$w/v \cdot a_3 \qquad [9$$

ist der für die Registriermethode charakteristische *Verstärkungsfaktor*. Da er praktisch nur von dem Geschwindigkeitsverhältnis w/v abhängt, kann er in weiten Grenzen verändert werden und beträchtliche Werte annehmen.

Aufeinanderfolgende Gradientenkurven sollen sich bei der Registrierung nicht überschneiden, das heißt, daß die „Bildgröße" (speziell die Höhe) sich nach der maximalen Kurvenhöhe zu richten hat, welche sich nach Formeln [7] und [8] zu Z_{max} ergibt, wenn man den praktisch ausnutzbaren Objektivdurchmesser von L_3 als b_{max} in [7] einsetzt. Die Bildbreite schließlich ergibt sich aus der Zellhöhe Q zu

$$Q' = a_4/a_3 \cdot Q. \qquad [10$$

Für jede Einzelkurve steht also eine Bildgröße

$$Q' \cdot Z_{max} \qquad [11$$

zur Verfügung.

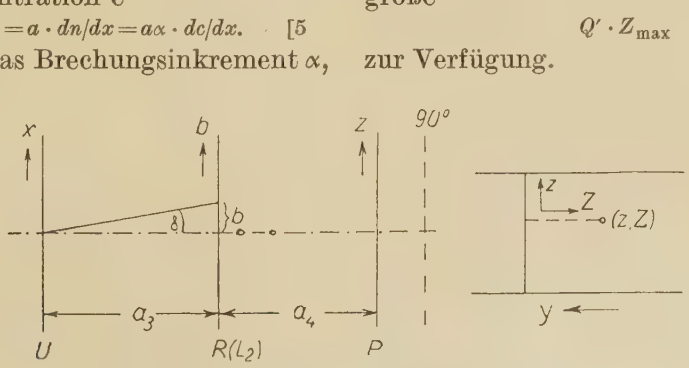

Abb. 6 Zur Berechnung der Kurvenhöhe

Ableitung der Kurvenqualität

a) *Breite und Schärfe der Kurve*

Die Kurvengüte kann man durch Breite, Schärfe und Kontrast der Gradientenkurve kennzeichnen. Die erreichbare Meßgenauigkeit hängt wesentlich mit diesen Eigenschaften der Gradientenkurve zusammen.

Zuerst wird die Breite Δz einer an dem Spalt Sp in der Ebene P zur Abbildung kommenden horizontalen Bande bestimmt. Daraus ergibt sich weiter die Kurvenbreite.

Bisher wurden nur einzelne Lichtstrahlen betrachtet. Sie sind in Wirklichkeit stets einem Bündel zugehörig, das in der Ebene R die Breite d des Spaltbildes hat. Die Beziehung [4] gilt somit etwa für die unteren Randstrahlen jedes Bündels. Der Winkel $d\delta$ zwischen zwei Strahlenbündeln in Abb. 7 ergibt sich zu

$$a_3 \cdot d\delta = b. \qquad [12$$

Für die Strahlenbündel, die von den Endpunkten eines Intervalles dx in U ausgehen, ist $d\delta$ eine Funktion des Ortes und hängt mit dem Differential des Brechungsindex nach Formeln [5] und [12] zusammen:

$$dn' = {}^1/a \cdot {}^1/a_3 \cdot db. \qquad [13$$

Analog [10] bekommt man für das dx entsprechende Intervall

$$dz = a_4/a_3 \cdot dx. \qquad [14$$

Unter Benutzung von [12], [13] und [14] bekommt man schließlich für dz den Ausdruck

$$dz = a_4/a_3^2 \cdot {}^1/a(dn'/dx) \cdot db. \qquad [15$$

Einerseits besagt Formel [13], daß der Abstand zweier zugeordneter Spaltbilder mit dem Anstieg des Brechungsindexgradienten zunimmt. Aus [15] andererseits ergibt sich die Breite dz einer infinitesimalen Bande in der Ebene P proportional der Blendenbreite db, aber umgekehrt proportional dem Brechungsindexgefälle in der Meßzelle. Da dn'/dx im allgemeinen nicht konstant ist, läßt sich die Integration

$$\int^b dz = \Delta z \qquad [15a$$

über eine endliche Blendenbreite vorerst nicht ausführen.

Man muß zunächst die Entstehung der Gradientenkurve aus den einzelnen Banden an Hand der Abb. 8 betrachten. Es sind zur Andeutung des zeitlich veränderlichen Vorganges in drei nebeneinanderliegenden Spalten Sp je etwas verschobene schmale Banden eingetragen, wie sie bei Verwendung einer schmalen Stegblende entstehen.

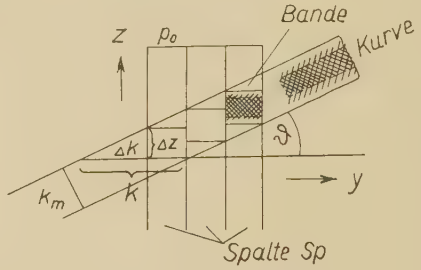

Abb. 8 Entstehung der Gradientenkurve aus einzelnen rechteckigen Banden

Danach entspricht Δz [15a] weder der Kurvenbreite in der z- noch in der y-Richtung. Vielmehr ist die Breite k in der y-Richtung

$$k = p_o + \Delta k, \text{ bzw. nach [15a] und Abb. 8:}$$

$$k = p_o + \Delta z/tg\vartheta = p_o + \int^b {}^1/tg\vartheta \cdot dz. \qquad [16$$

Aus der Abb. 8 und den Formeln [7], [12] und [14] ergibt sich aber

$${}^1/tg\vartheta = dy/dz = w/v \cdot a_3 \cdot d\delta/dx \cdot a_3/a_4. \qquad [17$$

Daher ergibt sich mit [5] nach Einsetzen von [15] und [17] in [16] unter Herauskürzen von dn'/dx das einfache Ergebnis

$$k = p_o + \int^b w/v \cdot db = p_o + w/v \cdot b. \qquad [18$$

Wegen der endlichen Breite d des Spaltbildes ergibt sich (Abb. 7), daß bereits eine Blendenbreite $b_o = b - d$ ausreicht, um eine Breite k [18] der Kurve hervorzurufen. Rechnet man die wegen der nur allmählich erfolgenden Abblendung der Spaltbildbreite d entstehenden grauen Übergangszonen als Ränder zu der Kurve, so

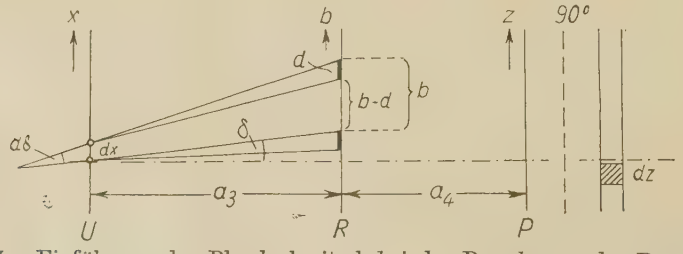

Abb. 7 Zur Einführung der Blendenbreite b bei der Berechnung der Bandenbreite

muß man b_o in [18] einführen und bekommt die Gesamtbreite

$$k_o = p_o + w/v \cdot (b_o + d). \qquad [19$$

Es läßt sich bei einer schrittweisen Konstruktion der unabgelenkten Basislinie die Aufteilung derselben in eine völlig geschwärzte Zone und beiderseitige mehr oder weniger graue Randzonen durchführen. Der Kürze wegen sei hier nur das Ergebnis angegeben. Demnach setzt sich die Gradientenkurve obiger Gesamtbreite k_o [19] zusammen aus einem Mittelteil völliger Schwärzung

$$k_s = w/v \cdot (b_o - d) - p_o \qquad [20$$

und beiderseits je einem Rand der Breite

$$r = w/v \cdot d + p_o, \qquad [21$$

so daß sich $k_o = k_s + 2\,r$ ergibt.

Man kann annehmen, daß die Schwärzung der äußersten Randgebiete beim Entwickeln und Kopieren des photographischen Materials verloren geht. Für eine „Effektivbreite" der Kurve, bei der die Ränder nur zur Hälfte mitgerechnet werden, läßt sich die Schärfe als Quotient von Breite zu Randbreite übersichtlich ausdrücken. Es sei also die effektive Kurvenbreite

$$k_{eff} = k_o - 2 \cdot r/2 = w/v \cdot b_o. \qquad [22$$

Jeder Rand ist dann nur noch $^1/_2$ (w/v · d + p_o) breit. Beide zusammen haben die effektive Randbreite

$$r_{eff} = w/v \cdot d + p_o. \qquad [23$$

Die Effektivkurve hat nach obiger Definition die

$$\text{Schärfe} = k_{eff}/r_{eff} = \frac{b_o}{d + v/w \cdot p_o}. \qquad [24$$

Ist w = v, so wird noch einfacher

$$\text{Schärfe} = \frac{b_o}{d + p_o}. \qquad [24a$$

Will man die Kurvenschärfe an Hand der Formeln [24] einstellen, so muß man berücksichtigen, daß b_o nach [19] oder [22] auch die Kurvenbreite mitbestimmt. d und p_o vor allem möchte man wegen [24a] möglichst klein halten, kommt dabei aber mit der Filmbelichtung in Konflikt, wie anschließend gezeigt werden soll.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Kurvenbreite k_o bzw. k_{eff} in der y-Richtung nicht die Breite einer Kurve im üblichen Sinne ist. Diese ist vielmehr von der Steilheit der Kurve abhängig und ergibt sich nach Abb. 8 zu

$$k_m = k_o \cdot \sin \vartheta. \qquad [25$$

Abgesehen von dem Faktor $\sin \vartheta$ behalten die Schwärzungszonen natürlich ihre in Formel [20] bis [23] angegebene Gestalt und sieht ein Querschnitt durch die Kurve wie in Abb. 9 aus.

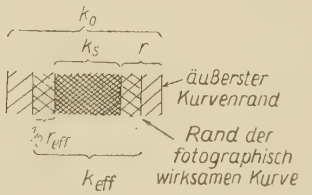

Abb. 9 Querschnitt durch die registrierte Gradientenkurve

b) *Berechnung der Filmbelichtung*

Je mehr Licht in der Ebene P des Filmes zur Verfügung steht, um so bessere Photogramme lassen sich erzielen, um so eher aber lassen sich auch andere apparative Daten den Erfordernissen für ausreichende Kurvenqualität anpassen.

Die Filmbelichtung sei in der üblichen Weise berechnet. Zweckmäßig geht man von einem vereinfachten Schema der optischen Anordnung aus, das außer der leuchtenden Fläche in der Ebene S, der Eintrittspupille in der Ebene L_1 und der lichtempfangenden Fläche in P keine weiteren Blenden enthält. Alle übrigen Blenden werden anschließend durch Übertragung in eine der drei genannten Ebenen berücksichtigt (Abb. 5).

Die leuchtende Fläche F besitze die Leuchtdichte B und habe vor der Eintrittspupille F'' den Abstand a_1. Dann tritt durch F'' der Lichtstrom

$$\Phi = {}^1/a_1^2 \cdot B \cdot F \cdot F''. \qquad [26$$

Die empfangende Fläche habe die Größe F'. Sie erfährt durch den Lichtstrom [26] die Beleuchtungsstärke

$$E = \Phi/F'.$$

Die Filmbelichtung ist definiert zu $L = E \cdot t$. Dabei ist t die Zeit, während der jeder Punkt auf dem Film beim Passieren des Vertikalspaltes Sp von der Breite p_o einer Belichtung ausgesetzt ist, also $t = {}^1/w \cdot p_0$ bei der Filmgeschwindigkeit w.

Somit erfährt der Film die Belichtung

$$L = {}^1/a_1^2 \cdot B \cdot p_o/w \cdot \frac{F'' \cdot F}{F'}. \qquad [27$$

Die Größe der leuchtenden Fläche in der Ebene S ergibt sich nun nach Abb. 21 zu

$$F = m \cdot 1 \cdot a_1/a_2 = m \cdot g', \qquad [28$$

da man die Spaltlänge g stets mindestens so groß machen wird, daß als wirksame Blende g' die Projektion des ausnutzbaren Durchmessers 1 der Linse L_2 — nach S projiziert ist $1 \cdot a_1/a_2 = g'$ — eingeht.

In ähnlicher Weise gilt für die empfangende Fläche F' in P die nach dort projizierte Höhe Q der Meßzelle, die Breite ist jedoch diejenige des Spaltes Sp:

$$F' = p_o \cdot Q' = p_o \cdot a_4/a_3 \cdot Q. \qquad [29$$

Für die Fläche der Eintrittspupille F'' gilt in der Seitenansicht der Abb. 5 die von U nach L_1 als Q'' mit

Zentrum in R projizierte Zellhöhe Q; im Grundriß ist die Breite p, von P über p′ (in der Ebene U) als p″ nach der Ebene L_1 übertragen, die lichtbegrenzende Blende. Bei der Verwendung einer Zylinderlinse, welche in der Ebene L_3 von dem ankommenden Licht eine Breite p‴ zu erfassen gestattet, ist nämlich für p_o allgemeiner p zu setzen. Aus den geometrischen Verhältnissen ergibt sich an Hand Abb. 5

$$F'' = Q'' \cdot p'' = Q \cdot a_2/a_3 \cdot p \cdot a_2/a_4 = Q \cdot a_2^2/a_3 a_4 \cdot p. \qquad [30$$

Setzt man [28] bis [30] in [27] ein, so wird schließlich die Filmbelichtung

$$L = B p_o/w \cdot m \cdot a_2/a_1 \cdot (p/p_o) \cdot 1 \cdot 1/a_4^2. \qquad [31a$$

Führt man die im vorigen Abschnitt benutzte Breite des Spaltbildes, $d = m \cdot a_2/a_1$, ein, so wird übersichtlicher

$$L = B \cdot d \cdot 1 \cdot 1/a_4^2 \cdot p_o \cdot (p/p_o) \cdot 1/w. \qquad [31b$$

Bei der Ultrazentrifuge steht wegen des Umlaufs der Meßzelle nur im Verhältnis der Zellbreite o zum Weg derselben, der im Abstand x vom Drehzentrum $2\pi x$ beträgt, Licht zur Verfügung:

$$L_{Ultrazentrifuge} = L \cdot o/2\pi x. \qquad [31c$$

Zunächst sei unter Vernachlässigung der Absorptionsverluste Formel [31] betrachtet. Da d wegen der Kurvenschärfe [24] möglichst klein sein soll, wird man die Beleuchtungsstärke B und den Durchmesser l der Linse L_2 möglichst groß machen. Der Faktor 1/w setzt für die Filmgeschwindigkeit eine obere Grenze, wenn die Lichtverhältnisse nicht besonders günstig sind. Die Länge a_4, welche quadratisch im Nenner auftritt, kann man nur so lange kleiner machen, als dadurch die Abbildungsgüte bei voller Öffnung der Linse L_2 nicht leidet. Eine Verringerung von a_4 darüber hinaus bedeutet praktisch, daß man auch die Blendenöffnung l kleiner werden lassen muß, um bei der kürzeren Brennweite noch scharfe Abbildung zu bekommen. Eine Gelegenheit, die Lichtausbeute zu verbessern, bedeutet die Anordnung einer Zylinderlinse L_3 parallel zum Spalt Sp derart, daß das bei L_3 in der Breite p‴ ankommende Lichtbündel auf die Breite p_o des Vertikalspaltes Sp konzentriert wird. Dadurch wird in dem Verhältnis (p/p_0) die Lichtausbeute gesteigert, wie man auch direkt aus der Abb. 5 entnehmen kann. Man kann Formel [31b] auch so auffassen, daß sie von p_0 überhaupt nicht mehr abhängt (p_0 kürzt sich heraus). Dies ist im Hinblick auf die Kurvenschärfe nach den Formeln [24] von erheblicher Bedeutung.

Zu der Formel [31c], die für Ultrazentrifugenuntersuchungen zugrunde zu legen ist, sei ein Beispiel angeführt, das zeigen soll, um wieviel ungünstiger die Lichtverhältnisse gegenüber den Versuchen mit ruhender Meßzelle liegen. Bei der Ultrazentrifuge, die der Verfasser benutzte, ergab sich der Faktor $o/2\pi x$ zu 1/120. Andererseits wäre immerhin eine Zylinderlinse zulässig gewesen, die eine Verbesserung um $p/p_0 = 30$ erlaubt hätte, wie nun anschließend gezeigt werden soll.

Verwendung einer Zylinderlinse und Zonenunschärfe bei rotierendem Objekt

Da das Objekt, d. h. die Meßzelle, bei der Ultrazentrifuge sich auf einer Kreisbahn bewegt, erscheinen in der Bildebene P alle Linien z = const ebenfalls als Kreisbögen. Dies führt nach Abb. 10 zu einer zonenartigen Verbreiterung dieser Linien um so mehr, je breiter der Spalt vor dem Film ist.

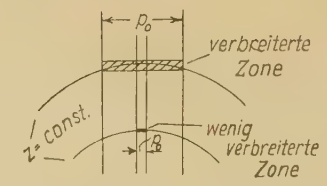

Abb. 10 Einfluß der Spaltenbreite auf die Schärfe der Linien z = const.

Mit Rücksicht auf die Formel [20] für die Kurvenschärfe kann man jedoch die Spaltbreite p_o normalerweise nicht so breit machen, daß diese Störung bemerkbar würde. Anders ist es bei Verwendung einer Zylinderlinse L_3 nach Abb. 5, da deren Breite p‴ sich so auswirkt, als wenn der Spalt Sp eine in der Abb. 5 mit p bezeichnete Breite hätte.

Zunächst sei die Linienverbreiterung ± dz in Abhängigkeit von der Spaltbreite angegeben, wie sie sich rein geometrisch aus der Abb. 11 ergibt:

$$dz = 1/z \cdot p^2/16 \qquad [32$$

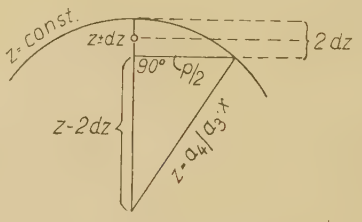

Abb. 11 Zur Berechnung der Zonenunschärfe

z ist nach der Abbildung durch den Abstand x der Meßzelle von dem Drehzentrum festgelegt. In [32] kann man also nur noch die quadratisch eingehende sog. effektive Spaltbreite p variieren.

Damit die Kurvenqualität nicht durch die sog. Zonenunschärfe verringert wird, kann man fordern, daß die Zonenbreite 2 dz von der Größenordnung des oben in Formel [23] eingeführten effektiven Randes der Gradientenkurven sei. Dies führt zu der Bestimmungsgleichung

$$p^2 = 8 a_4/a_3 \cdot x(w/v \cdot d + p_o). \qquad [33$$

Bei der vom Verfasser benutzten Ultrazentrifuge war etwa $a_3/a_4 = 1$, x = 6 cm, w/v = 1, d = 0,1 cm und p_o = 0,1 cm. Mit diesen Abmessungen ergibt sich aus [33] eine zulässige effektive Breite der Zylinderlinse p = 3 cm. Der Lichtgewinn berechnet sich zu $p/p_o = 30$. — Übrigens ergibt sich mit obigen Abmessungen aus Formel [22] eine effektive Kurvenbreite von 2 mm, eine effektive Randbreite nach [23] von ebenfalls 2 mm und entsprechend die Größe

k_s nach [20] zu Null. Das Fehlen eines völlig geschwärzten Mittelstreifens der Kurve ist natürlich ungünstig, und tatsächlich war ja die Spaltbildbreite d auch geringer als 0,1 cm.

Kurvenschräge und Justierung der Optik

Es läßt sich zeigen, daß Basislinie, Referenzlinie und Gradientenkurve in gleicher Weise von einer Erscheinung betroffen werden können, die als sog. Kurvenschräge bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine unter gewissen Umständen auftretende Anhebung aller Z-Werte proportional der Abszisse z, welche vom Rand des Registrierdiagrammes zu zählen ist. Diese Kurvenschräge erweist sich als Folge einer praktisch unvermeidlichen Dejustierung des Spaltbildes gegenüber der Blendenebene R. Da die Ordinatenwerte der Kurven als Differenzen gemessen werden, ist die Kurvenschräge dann unerheblich, wenn Kurve und Referenzlinie in der oben behaupteten Weise gleichmäßig davon betroffen werden, (vgl. Abb. 12).

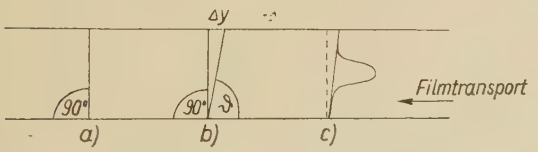

Abb. 12 Erläuterung der Kurvenschräge. a) Basislinie ohne Neigung b) schräge Basislinie c) Kurve über schräger Basis besitzt Kurvenschräge

Hat man bei optisch leerer Zelle das Spaltbild genau in die Ebene der Blenden eingestellt, so erscheint dasselbe in einer anderen Ebene vor oder hinter der Blendenebene, sobald die Meßzelle gefüllt ist, besonders dann, wenn sie mit dem Rotor umläuft. Diese Linsenwirkung der Zelle wird auf verschiedene Ursachen zurückgeführt (37), auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Nachdem man festgestellt hat, in welcher Richtung und in welchem Umfang diese Dejustierung auftritt, kann man die Einstellung der Optik so vornehmen, daß die tatsächliche Spaltbildebene R' in Abb. 13 von der Blendenebene R nur noch wenig entfernt ist. In diesem Falle läßt sich auch die Entstehung der Kurvenschräge einfach beschreiben.

Ein Spaltbild d' in der Ebene R' in Abb. 13, dessen Licht von der Stelle x in der Meßzelle herkommt, wird in der Stellung II, wenn sein Licht aber von der Stelle x = o herrührt, erst in der späteren Blendenstellung I verdeckt. Es läßt sich, was hier nur angedeutet sei, zeigen, daß zwei Punkte einer Gradientenkurve mit einem Abstand $\Delta z = a_4/a_3 \cdot \Delta x$ außer evtl. Unterschieden infolge von Brechungsindexgradienten in der Meßzelle einen Abstand in der y-Richtung aufweisen, der durch

$$\Delta y = w/v \cdot \Delta x \cdot 0/(a_3 \pm 0) \qquad [34$$

gegeben ist.

Die Strecke 0 erhält ein Vorzeichen, je nachdem, ob R' in Richtung des Strahlenganges vor oder hinter der Ebene R liegt. Diese Ableitung gilt für jedes beliebige Intervall Δx oder Δz und für alle registrierten Kurven, so daß damit obige Behauptungen bewiesen sind.

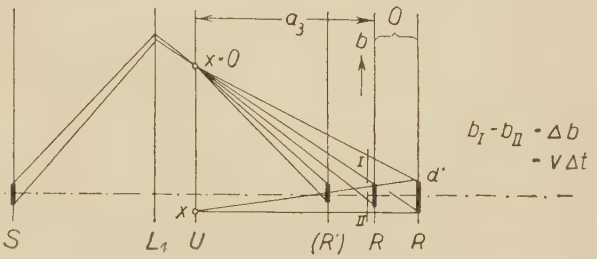

Abb. 13 Dejustierung des Spaltbildes durch die Linsenwirkung der Meßzelle in der Ebene U

Kurvenschräge mit beiderlei Vorzeichen und verschieden stark ausgeprägt wurde bei vielen Registrierkurven gefunden. Es sei auch darauf hingewiesen, daß für die einschlägigen Formeln immer nur der Ort der Blendenebene zugrunde zu legen ist, unabhängig davon, wie stark die Dejustierung der Spaltbilder bei dem jeweiligen Versuch ist. Hier zeigt sich eine auch im nächsten Abschnitt auftretende spezifische Unempfindlichkeit der Universalregistriermethode gegen Störungen, hier speziell Verschiebungen innerhalb der Optik, Dejustierung oder Erschütterung.

Momentaufnahmen und Zeitaufnahmen Isophoten

Bei den bisher bekannten kurvenschreibenden Methoden ist man auf Momentaufnahmen von 5—30 sec Dauer angewiesen, da in längeren Zeiträumen die Veränderungen in der Meßzelle zu unscharfen Diagrammen führen würden. Auch mit der Registriermethode kann man Momentaufnahmen machen, nur braucht man dann besonders viel Licht.

Die bekannten Vorteile einer Registrierung werden aber dann erst restlos ausgenutzt, wenn man den Film nicht nur für die Dauer der Aufnahme einer bestimmten Kurve, sondern ununterbrochen laufen läßt. Bei einer Filmgeschwindigkeit von 20 cm/h entsteht eine Einzelkurve beispielsweise in 3 min. Hat sich während dieser „Zeit-Aufnahmen" der Zustand in der

Zelle merklich geändert, so führt das nicht zu einer Unschärfe, sondern allenfalls zu einer seitlichen „Scherung" der Gradientenkurve.

Man kann zwei Hauptfälle unterscheiden: a) Seitliches „Wandern" der Kurve ohne wesentliche Änderung ihrer Gestalt, b) Gestaltänderung ohne seitliche Wanderung. Der letzte Typus liegt bei Diffusionsapparaturen vor, während bei Elektrophorese und Ultrazentrifuge beide Erscheinungen einander mehr oder weniger überlagern. Zwischen der Bildung der beispielsweise zuerst entstehenden Kurvenbasis beiderseits eines Kurvengipfels und der Entstehung des höchsten Punktes desselben kann so viel Zeit vergehen, daß der Gipfel entsprechend dem Vorgang in der Meßzelle flacher und niedriger geworden ist oder sich etwas seitlich verschoben hat.

Ehe man eine Korrektur vornimmt, wird man sich vergewissern, ob eine etwaige Verzerrung die Fehlergrenze überschreitet. Für den oben mit a) bezeichneten Fall z. B. ist die stets am Kurvengipfel, dessen Höhe H_{max} sei, auftretende maximale seitliche Verschiebung Δz_{max} gegeben durch die seitliche Verschiebung Δ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kurvengipfeln und durch den Abstand Δy der zugehörigen Kurven nach

$$\Delta z_{max} = H_{max} \cdot \Delta / \Delta y. \qquad [35$$

Da der Betrag von Δ meist in der Größenordnung von $^1/_{10}$ mm liegt und H_{max} meist viel kleiner ist als der Kurvenabstand Δy, zeigt schon diese Abschätzung, die ja den maximal auftretenden Fehler betrifft, daß eine Störung durch die längere Aufnahmezeit meist nicht eintritt. Da die meisten Messungen aus Differenzen zwischen aufeinanderfolgenden Kurven entstehen, machen sich diese Abweichungen aber überhaupt nur in der zweiten Ordnung bemerkbar.

Vielfach kann man Fehler dieser Art dadurch vollkommen vermeiden, daß man die wirkliche Entstehungszeit einer ausgemessenen Kurvenstelle an Hand der Zeitschreibung feststellt und auch bei der Auswertung berücksichtigt.

Schließlich gibt es auch noch eine Möglichkeit, für jeden beliebigen Zeitpunkt, zu dem vielleicht gerade keine Kurve registriert wurde, eine Gradientenkurve zu konstruieren. Die sogenannte „wahre Kurve", das soll heißen, die Kurve, die, wie eine beliebig kurze Momentaufnahme, den genauen Kurvenverlauf für einen Zeitpunkt angibt, läßt sich aus den Isophoten konstruieren. Dies sind die Kurven gleicher Brechungsindexgradienten. Sie werden aus dem Registrierstreifen durch zeichnerische Verbindung der Punkte gleicher Höhe von aufeinanderfolgenden Gradientenkurven gewonnen. Man kann sie auch automatisch mitregistrieren, dadurch, daß man zusätzlich in der Blendenebene R in Abb. 5 eine feststehende horizontale Gitterblende anbringt, wie sie für sich allein schon von Schardin (29) vorgeschlagen worden ist.

Aus der Isophotenschar wiederum läßt sich an jeder Stelle auf dem Registrierstreifen, an der man zunächst eine unabgelenkte Basislinie einzeichnet, die wahre Kurve punktweise konstruieren: wo die Basis von einer Isophote geschnitten wird, ist senkrecht über der Basis die Kurvenhöhe durch die Maßzahl der betreffenden Isophote gegeben. Ein Beispiel für eine solche Konstruktion zeigt die Abb. 14. Man kann dieses Verfahren zur Konstruktion neuer Kurven — vorzugsweise auf einer vergrößerten Nachzeichnung des Originalphotogramms — aber auch zur Korrektur der vorhandenen benutzen.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß auch die in diesem Abschnitt behandelten Eigenschaften der Registrierkurve deren meßtechnische Qualität nicht merklich beeinträchtigen. Daß schon mit einer provisorisch selbst angefertigten Einrichtung nach dem Universal-Registrierverfahren brauchbare Meßergebnisse erhalten werden, wird aus den im zweiten Teil dieser Arbeit mitzuteilenden Ergebnissen zu entnehmen sein.

Spezielle Auswertungsformeln

Sämtliche bisher eingeführten Formeln stellen sog. Größengleichungen dar (47); das heißt, für jeden Buchstaben sind eine Maßzahl und eine Einheit (Dimension) zu setzen und formal wie ein Produkt zu behandeln. Lediglich für einige Auswertungs-

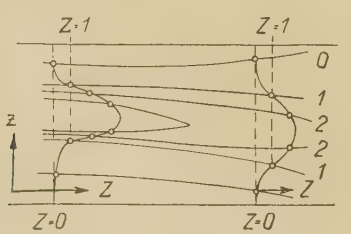

Abb. 14a Isophoten als Verbindungslinien gleich hoher Kurvenpunkte aufeinanderfolgender Gradientenkurven

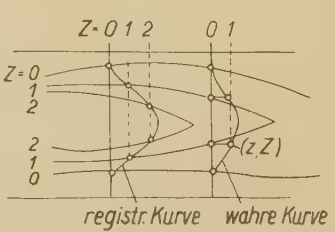

Abb. 14b Konstruktion der unverzerrten Kurve aus der Isophotenschar

formeln werden im experimentellen Teil die gebräuchlichen Einheiten angegeben.

Im Gegensatz zu den Formeln [1], [2] und [3], die in ihrer Gestalt von der Wahl der Versuchsmethodik unabhängig sind, ist bei den von Svedberg (37) und anderen Autoren angegebenen Auswertungsformeln für die Sedimentationskonstante s und besonders für die Diffusionskonstante D zu prüfen, ob die Formeln nicht für die Registriermethode abzuändern sind. Bei der Berechnung von s ergeben sich nur insofern Abweichungen, als man die Auswertung an die Eigenarten des Registrierverfahrens anpassen wird. Hierüber braucht wegen der Einfachheit der rechnerischen Beziehungen nichts Näheres gesagt zu werden.

Zur Berechnung der Diffusionskonstanten kann man sich bei Verwendung der Skalenmethode mit Vorteil nach der Anleitung von Svedberg (37) richten. Die dort mit den Formelnummern [153], [156], [157], [158], [182] und [184] angeführten diesbezüglichen Ausdrücke kann man jedoch für die Registriermethode nur mit gewissen Abänderungen übernehmen. Dazu sind die folgenden Begriffe dienlich.

Zunächst ist der im Abschnitt „Kurvenhöhe, Verstärkungsfaktor, Bildgröße" eingeführte „Verstärkungsfaktor" der Registriermethode $a_3 \cdot w/v$ für die entsprechende Größe bei der Skalenmethode einzusetzen. Und zwar ist dies das Produkt aus dem „Skalenabstand" (b) und der „photographischen Vergrößerung" der Skala (G), also b. G.

Ferner muß der bei Svedberg in Formel [141] definierte „Projektionsfaktor" F durch den Faktor (a_3/a_4) ersetzt werden.

Die Bezeichnungen B_z und B_Z bei Svedberg stellen die beiden Faktoren dar, um die die Koordinaten (z, Z) eines Kurvenpunktes bei der Übertragung des „Photogramms" in das „Auswertungsdiagramm" jede für sich vergrößert werden. Die gleiche Bedeutung behalten B_z und B_Z bei der Registriermethode. Wenn nun diese Vergrößerung durch optische Projektion geschieht, dann sind beide Faktoren gleich. Dann ist es aber praktischer, die Vergrößerung des „Auswertungsdiagrammes" gleich gegenüber der Meßzelle zu bestimmen und diesem Verhältnis einen einfachen Zahlenwert, etwa $G = 10$ zu geben. Für die Gesamtvergrößerung G gilt aber $G = a_4/a_3 \cdot B_z = a_4/a_3 \cdot B_Z$, so daß man G statt der Größen B_z und B_Z einführen kann. Dabei werden die oben aufgeführten Formeln sogar noch etwas einfacher, weil a_3 und a_4 sich herauskürzen lassen.

Zusammenfassung (1. Teil):

Es werden Wirkungsweise und apparative Einrichtung einer neuen schlierenoptischen Registriermethode zur Messung von Konzentrationsgradienten beschrieben. Die Grundlagen für die Berechnung der Apparatur und für die Auswertung der Meßergebnisse sind dargestellt. Dabei ist insbesondere die meßtechnische Qualität der Kurven auf den Registrierdiagrammen rechnerisch diskutiert. Über die mit der Universalregistriermethode erhaltenen Ergebnisse soll in einem zweiten Teil berichtet werden.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Fa. Henkel & Cie., Düsseldorf

Über das elektrophoretische Verhalten von Pigmentteilchen in Waschmittel-Lösungen.

Von W. Kling und H. Lange

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1952)

I. Einleitung

Zu den einzelnen physikalisch-chemischen Teilvorgängen, die sich beim Waschvorgang abspielen, gehören ohne Zweifel solche elektrischer Natur. Diese werden auch in neueren zusammenfassenden Darstellungen über die theoretischen Grundlagen des Waschprozesses[1]) berücksichtigt. Jedoch ergibt das bisherige experimentelle Material über den Einfluß von Waschmitteln auf die elektrische Aufladung von Schmutzteilchen und Fasern noch kein sicheres und abgerundetes Bild von dem Anteil der elektrostatischen Kräfte am Waschvorgang. Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, weitere experimentelle Grundlagen zu schaffen. Dazu wurden elektrophoretische Messungen an Suspensionen von verschiedenen Pigmenten, die als Mo-

[1]) Z. B. Götte, E. K., J. Coll. Sci. **4**, 459 (1949). Kling, W., Z. angew. Chemie **62**, 305 (1950).

dell eines festen Schmutzes angesehen werden können, in Lösungen von Waschmitteln verschiedener Klassen ausgeführt.

Allerdings erhält man durch elektrophoretische Messungen nicht die Größe der Ladung der Partikel, auch nicht den gesamten Potentialabfall zwischen Partikel und Lösung (Grenzflächenpotential), sondern das ζ-Potential, d. h. den Potentialabfall, der sich von der äußeren Grenze der an den Teilchen fest anhaftenden Flüssigkeitsschicht bis ins Innere der Lösung hinein erstreckt. Das ζ-Potential ist also nur ein Teil des gesamten Grenzflächenpotentials. Je größer die Ionenstärke der Lösung ist, um so steiler fällt das Potential mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche ab und um so größer ist der Potentialabfall innerhalb der festgehaltenen Flüssigkeitsschicht; um so kleiner ist daher bei gleichem Grenzflächenpotential das ζ-Potential. Bei der Auswertung der Ergebnisse ist dies zu berücksichtigen.

Die unmittelbar meßbare Größe ist die elektrophoretische Beweglichkeit (EB), das heißt die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen bei einem angelegten Spannungsgefälle von 1 Volt/cm. Über den mathematischen Zusammenhang zwischen EB und ζ-Potential hat J. Th. G. Overbeek[2]) eingehende Berechnungen unter besonderer Berücksichtigung des Relaxationseffektes angestellt. Aus diesen geht u. a. hervor, daß für $a \gg 1/\varkappa$ (a = Partikelradius, $1/\varkappa$ = Dicke der elektrischen Doppelschicht) die Gleichung von v. Smoluchowski[3]) gilt:

$$u = \zeta \cdot \frac{D}{4\pi\eta} \qquad (1)$$

Hierin ist u die EB, D die Dielektrizitätskonstante und η die Viskosität. Die Bedingung $a \gg 1/\varkappa$ ist aber, wenn man, wie bei den im folgenden zu beschreibenden Messungen, mit lichtmikroskopisch erkennbaren Partikeln in Elektrolytlösungen arbeitet, erfüllt. Auf Ausnahmen bei sehr geringer Ionenstärke wird bei der Besprechung der Ergebnisse noch eingegangen.

Die Berechnungen von Overbeek gelten allerdings nur für kugelförmige Partikeln, während die bei der vorliegenden Arbeit verwendeten Pigmente aus Teilchen von unregelmäßiger Form bestehen. Dadurch wird eine zahlenmäßige Berechnung der ζ-Potentiale nach der Gleichung von v. Smoluchowski unsicher. Es kommt noch dazu, daß die Berechnungen von Overbeek nur für ζ-Potentiale bis zu etwa 25 mV exakt gültig sind. Es werden daher im folgenden nur die Zahlenwerte für die EB angegeben. Für alle später aus den Ergebnissen der Messungen gezogenen Schlüsse genügt es, wenn für $\varkappa a \gg 1$ die ζ-Potentiale mit den EB symbat gehen.

Die Viskosität η der verwendeten Waschmittellösungen weicht von der des reinen Wassers so wenig ab, daß man diese Änderungen nicht zu berücksichtigen braucht. Nur bei den Lösungen von Zellulosederivaten sind die relativen Viskositäten so groß, daß sie nicht vernachlässigt werden dürfen.

II. Meßmethoden

Bei orientierenden Versuchen mit der Methode der wandernden Grenzfläche, wobei in einer Apparatur nach H. Freundlich und H. P. Zeh[4]) eine Suspension des Pigmentes in einer Waschmittellösung mit der reinen Waschmittellösung überschichtet wurde, konnten nur unbefriedigende Resultate erhalten werden. Wesentlich bessere Ergebnisse ließen sich mit der mikroskopischen Methode erzielen.

Es wurde eine Zelle mit flach rechteckigem Querschnitt verwendet; die Elektroden bestanden aus platinierten Platindrahtspiralen, an die eine Gleichspannung angelegt wurde. Bei der Prüfung dieser Apparatur erwies sich die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit mit hinreichender Genauigkeit als proportional der angelegten Spannung, so daß sich die Verwendung unpolarisierbarer Elektroden erübrigte. Zur weiteren Kontrolle der Brauchbarkeit der Zelle wurde die Wanderungsgeschwindigkeit einer Rußsuspension in verschiedenen Abständen von der Wand der Zelle gemessen; es ergab sich ein genau parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil, wie es die Theorie von v. Smoluchowski[5]) für Zellen mit rechteckigem Querschnitt erfordert.

Bei allen weiteren Messungen wurde eine Spannung von 50 Volt angelegt; das entspricht bei der verwendeten Zelle einem Spannungsgefälle von 10 Volt/cm. Die beiden Möglichkeiten zur Eliminierung der elektroosmotischen Flüssigkeitsströmung entlang der Wand der Zelle, nämlich erstens Messung im Abstand ($^1/_2 - ^1/_2\sqrt{3}$) d und zweitens Messung in den Abständen d/2 und d/6 von der Wand[5]) (d = Abstand zwischen Boden und Decke der Zelle) wurden ausgenutzt. Es wurde in jedem Falle das Mittel aus den beiden so erhaltenen Werten für die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit genommen.

[2]) Overbeek, J. Th. G., Kolloid Beih. **54**, 287 (1943).

[3]) s. H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Auflage (Leipzig 1930), Band I, 339.

[4]) Freundlich, H. u. H. P. Zeh, Z. physik. Chem. **114**, 65 (1924).

[5]) s. H. Freundlich, l. c. 344.

III. Meßergebnisse

Als Waschmittel oder Waschzusätze wurden folgende Substanzen verwendet:

a) Anionaktive Waschmittel, und zwar Na-Dodecylsulfat, K-Laurat, Na-Alkylbenzolsulfonat.
b) Ein Polyäthylenoxydaddukt als „nichtionogenes" Waschmittel.
c) Dodecylpyridiniumchlorid als kationaktive Substanz.
d) Wasserlösliche Zellulosederivate, und zwar Na-Zelluloseglykolat und Methylzellulose.
e) Verschiedene neutrale und alkalische Salze, allein und zusammen mit Na-Dodecylsulfat.

Als Pigmente wurden Ruß, Eisenoxyd und Braunkohlenstaub herangezogen. Sie zeigten bereits in reinem Wasser eine negative EB[6]). Jedoch gilt für diese Partikeln in reinem Wasser nicht $\varkappa a \gg 1$, schätzungsweise ist $\varkappa a$ hier 20 bis 30; daher ist es in diesem Falle unsicher, ob EB und ζ proportional sind.

a) Anionaktive Waschmittel

Die EB von Ruß steigt bei zunehmender Konzentration an Na-Dodecylsulfat erheblich an (Abb. 1, Kurve a). Bei Konzentrationen von etwa 10^{-3} m an aufwärts kann wegen der dann genügend hohen Werte von $\varkappa a$ — bei 10^{-3} m etwa 200 bis 300 — Proportionalität zwischen EB und ζ angenommen werden. Der Anstieg der EB bedeutet also zum mindesten oberhalb 10^{-3} m eine entsprechende Zunahme des ζ-Potentials.

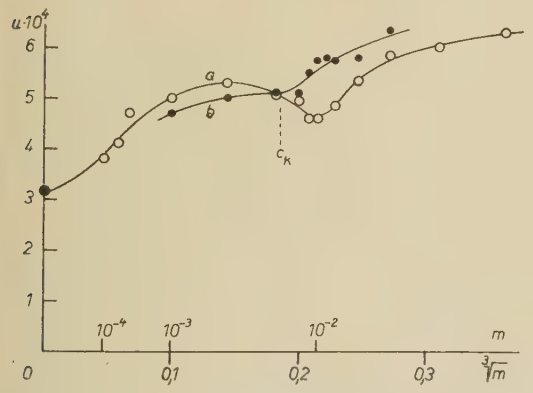

Abb. 1 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Ruß in Lösungen von Na-Dodecylsulfat a) vor, b) nach Entfernung von Spuren von freiem Fettalkohol

Aber auch schon unterhalb 10^{-3} m muß der Anstieg der EB wenigstens zum größten Teil auf einer Zunahme von ζ beruhen. Wäre nämlich der Anstieg auf eine Abnahme der elektrophoretischen Bremsung und des Relaxationseffektes mit zunehmender Ionenstärke zurückzuführen, so müßte derselbe Anstieg auch bei steigenden Konzentrationen von NaCl an Stelle von Na-Dodecylsulfat eintreten; wie später gezeigt wird, ist dies aber bei weitem nicht im gleichen Maße der Fall. Bei größeren Konzentrationen durchläuft die Kurve erst ein Maximum; diesem folgt dicht oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k ein Minimum. Ein ähnlicher Kurvenverlauf war schon von J. Powney und L. J. Wood[7]) an suspendierten Mineralöltröpfchen, ferner auch mit Na-Tetradecylsulfat an Ilmenit beobachtet worden.

Eisenoxyd (Abb. 2, Kurve a) hat in reinem Wasser eine geringere EB als Ruß. Der Anstieg bei zunehmender Konzentration an Na-Dodecylsulfat ist bis c_k verhältnismäßig schwach; oberhalb c_k steigt die EB-Kurve jedoch steil an. Bei Braunkohlenstaub (Kurve b) ist hingegen ein gleichmäßiger steiler Anstieg zu beobachten.

Das zu den bisher beschriebenen Versuchen verwendete Na-Dodecylsulfat enthielt noch Spuren von freiem Fettalkohol. Eine Meßreihe für Ruß mit Na-Dodecylsulfat, aus dem dieser Fettalkohol vorher durch Extraktion mit Petroläther entfernt worden war, ist in Abb. 1 (Kurve b) mit eingezeichnet. Das Maximum und Minimum ist verschwunden; statt dessen tritt bei c_k eine Stufe auf.

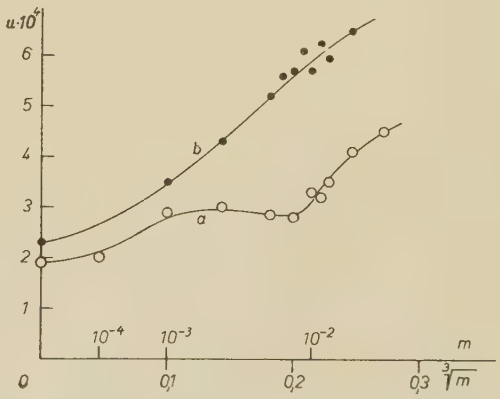

Abb. 2 Elektrophoretische Beweglichkeit u von a) Eisenoxyd, b) Braunkohlenstaub in Na-Dodecylsulfat-Lösungen

[6]) Als negativ wird hier eine EB bezeichnet, die einer Wanderung zum positiven Pol und somit einem negativen ζ-Potential entspricht. Wo im folgenden von EB die Rede ist, ist immer die negative EB gemeint.

[7]) Powney, J., und L. J. Wood, Trans. Faraday Soc. **36**, 57, 420 (1940).

Mit K-Laurat wurden ohne Alkalizusatz bei kleineren Konzentrationen nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Jedoch ist sowohl bei Ruß als auch bei Eisenoxyd ein deutlicher Anstieg der EB mit zunehmender Konzentration zu beobachten (Abb. 3 und 4, Kurven a). Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von W. M. Urbain und L. B. Jensen[8]) an verschiedenen Seifen. Bei Anwesenheit von Na_2CO_3 in einer Konzentration von 0,02 n (Kurven b) ist schon der Anfangswert, d. h. die EB bei Abwesenheit von K-Laurat, beträchtlich erhöht. Durch Zugabe von K-Laurat wird dann aber die EB nur wenig verändert; bei Ruß ist sie in der Nähe von c_k sogar etwas kleiner als ohne K-Laurat.

Mit Ruß in Lösungen eines technischen, elektrolytfrei gemachten Alkylbenzolsulfonates wird ein stetiger Anstieg der EB beobachtet (Abb. 5).

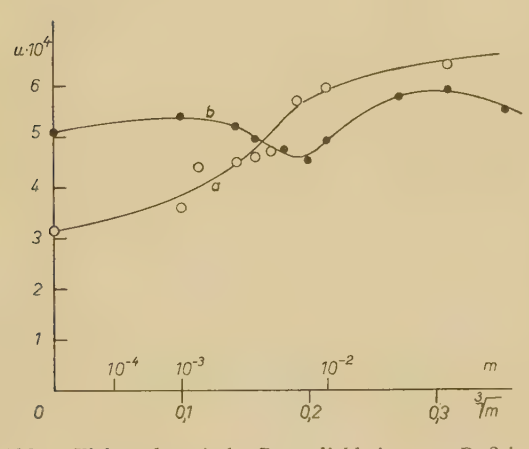

Abb. 3 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Ruß in K-Laurat-Lösungen a) ohne, b) mit 0,02 n Na_2CO_3.

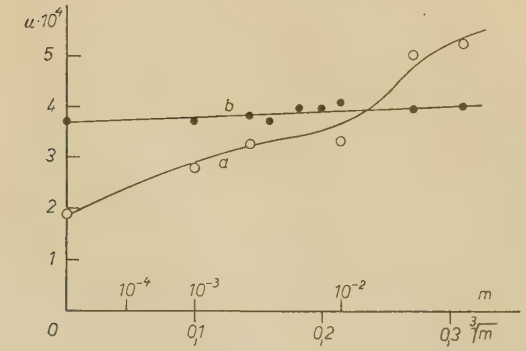

Abb. 4 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Eisenoxyd in K-Laurat-Lösungen a) ohne, b) mit 0,02 n Na_2CO_3.

[8]) Urbain, W. M. und L. B. Jensen, J. phys. Chem. **40**, 821 (1936).

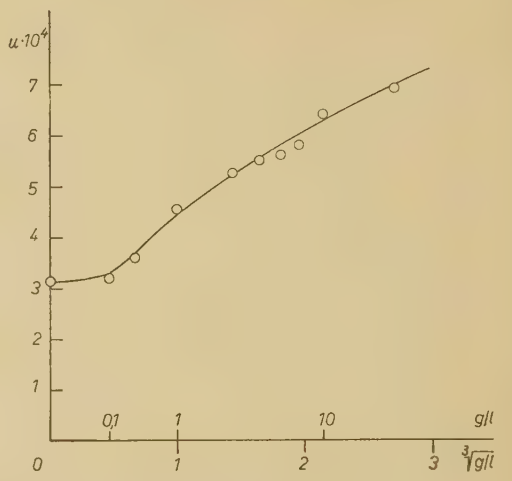

Abb. 5 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Ruß in Na-Alkylbenzolsulfonat-Lösungen.

Die Versuche zeigen also, daß anionaktive Waschmittel die EB und somit auch das negative ζ-Potential von suspendierten Partikeln vergrößern. Ist jedoch Alkali zugegen, so daß ζ auch bei Abwesenheit von Waschmittel schon durch die OH-Ionen gegenüber dem Wert in reinem Wasser erhöht ist, so bewirkt K-Laurat keine nennenswerte weitere Zunahme von ζ.

b) „Nichtionogene" Waschmittel

Das verwendete Produkt war durch Anlagerung von 15 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol eines technischen Fettalkohols mit etwa 12 C-Atomen in der Kette gewonnen worden; es enthielt von der Kondensation her etwa 0,1% NaOH. In Lösungen ohne Elektrolytzusatz wird die EB von Ruß und Eisenoxyd ein wenig vermindert (Abb. 6). Daraus ist zu schließen, daß durch das Polyäthylenoxydaddukt das ζ-Potential der Partikeln erniedrigt wird. Ein eventueller Einfluß der geringen NaOH-Menge könnte nämlich nur in einer Erhöhung der EB be-

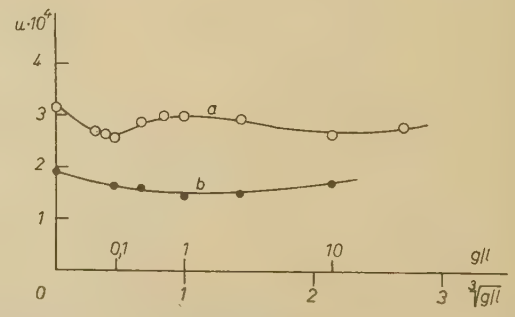

Abb. 6 Elektrophoretische Beweglichkeit u von a) Ruß, b) Eisenoxyd in Lösungen eines Polyäthylenoxydadduktes

stehen, und zwar erstens durch Abnahme der elektrophoretischen Bremsung und des Relaxationseffektes mit zunehmender Ionenstärke[2]), zweitens durch Adsorption von OH-Ionen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines neutralen Elektrolyten, der ohne weiteren Zusatz die EB erhöht, tritt eine starke Abnahme der EB von Ruß durch das Polyäthylenoxydaddukt ein; das gleiche gilt auch bei Anwesenheit eines alkalischen Salzes (Abb. 7, Kurven a und b).

Es ist interessant, diesen Befund mit der Ansicht von B. Wurzschmitt[9]) zu vergleichen, daß die Polyäthylenoxydaddukte in elektrolythaltiger wäßriger Lösung als Polyoxoniumsalze vorliegen und somit kationaktiven Charakter haben. Mit dieser Annahme ist allerdings die Tatsache, daß es zwar zu einer starken Verminderung der EB, aber nicht zu einer Vorzeichenumkehr

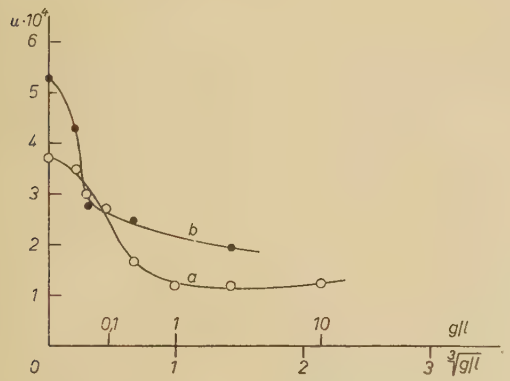

Abb. 7 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Ruß in Lösungen eines Polyäthylenoxydadduktes a) mit 0,01 n K_2SO_4, b) mit 0,02 n Na_2CO_3.

kommt, nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen. Kationaktive Substanzen bewirken nämlich, wie im folgenden noch gezeigt wird, schon in sehr geringer Konzentration eine Umladung suspendierter Partikeln. Anscheinend bilden Polyäthylenoxydaddukte in wäßriger Lösung noch keine Kationen. Dagegen können in elektrolythaltigen Lösungen durch den Einfluß der negativen Ladungen an der Oberfläche von Pigmentteilchen offenbar positive Ladungen und damit ein kationaktiver Charakter des Waschmittels induziert werden. Naturgemäß erfolgt eine solche Induktion nur, solange die negativen Ladungen noch nicht ganz abgesättigt sind. Damit würde auch verständlich, warum es nicht zu einer Umladung der Partikeln kommt. Die von Wurzschmitt beschriebenen Versuche über die Fällung derartiger Produkte, z. B. mit Phosphormolybdänsäure, lassen sich dann so deuten, daß das Fällungsreagens die Induktion bewirkt. Übrigens läßt Wurzschmitt die Möglichkeit einer Mesomerie zwischen einer Dissoziation im Sinne einer anionaktiven und im Sinne einer kationaktiven Verbindung offen.

c) Kationaktive Substanzen

Dodecylpyridiniumchlorid bewirkt schon in geringen Konzentrationen eine Umkehr des Vorzeichens der EB suspendierter Partikeln (Abb. 8). Die Konzentration, bei der die Umladung beginnt, hängt von der Art des Pigmentes ab. Bei Ruß beträgt sie etwa $6 \cdot 10^{-5}$ m, bei Eisenoxyd $6 \cdot 10^{-4}$ m Dodecylpyridiniumchlorid.

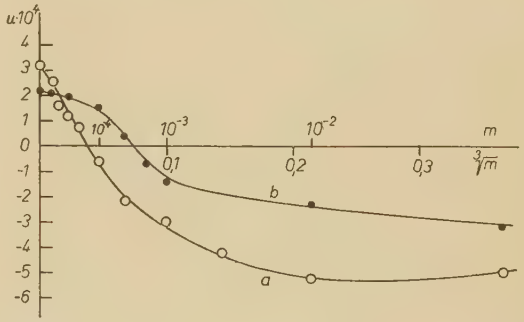

Abb. 8 Elektrophoretische Beweglichkeit u von a) Ruß, b) Eisenoxyd in Dodecylpyridiniumchlorid-Lösungen.

d) Zellulosederivate

Bei Lösungen von Zellulosederivaten muß die Viskosität berücksichtigt werden. Setzt man in Gl. (1) $\eta_{rel} = \eta/\eta_{H_2O}$ ein, so erhält man

$$u' \equiv u \cdot \eta_{rel} = \zeta \cdot \frac{D}{4\pi \cdot \eta_{H_2O}} \qquad (2)$$

Sofern man also nicht, wie bei den bisher beschriebenen Versuchen, η_{rel} mit hinreichender Genauigkeit gleich 1 setzen kann, ist nicht u, sondern u' proportional ζ, falls man Gl. (1) als gültig ansehen kann.

Wenn allerdings die gelösten Makromoleküle des Zellulosederivates selber einschließlich ihrer Hydrathülle elektrophoretisch bewegt werden, ist nicht zu erwarten, daß der hydrodynamische Widerstand, den ein suspendiertes Pigmentteilchen bei seiner Wanderung erfährt, der makroskopisch meßbaren Viskosität η proportional ist; damit würde aber auch Gl. (2) ungül-

[9]) Wurzschmitt, B., Z. analyt. Chem. **130**, 105 (1950).

tig. Es ist anzunehmen, daß dieser Fall bei den Messungen an Ruß in Lösungen von Na-Zelluloseglykolat gegeben ist; denn die aus den gemessenen Werten von u durch Multiplikation mit η_{rel} berechneten u′ steigen mit zunehmender Konzentration so steil an (Abb. 9), daß bei Gültigkeit von Gl. (2) ein ganz unwahrscheinlich hoher Anstieg des ζ-Potentials gefolgert werden müßte. Man kann also hier keine bestimmten Angaben über das ζ-Potential machen. Am wahrscheinlichsten ist es, daß Na-Zelluloseglykolat zwar das ζ-Potential erhöht, aber nicht in dem Maße, wie es dem Anstieg von u′ in Abb. 9 entsprechen würde.

Bei den Messungen mit Methylzellulose spielte die Viskosität nur eine geringe Rolle (η_{rel} = 1,03 bei 0,1 g/l Methylzellulose ohne Zusatz; bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,01 n K_2SO_4 η_{rel} = 1,12). Abb. 10

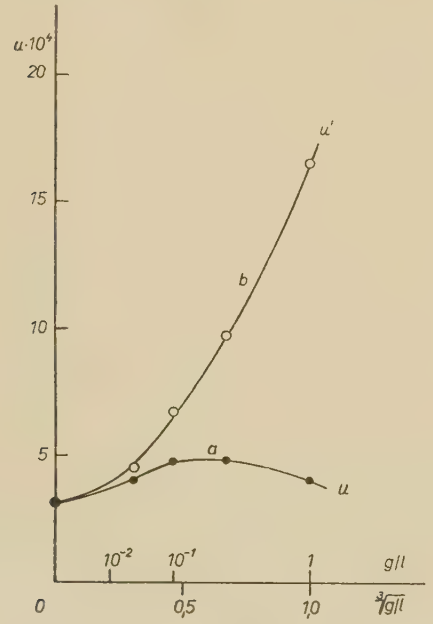

Abb. 9 Elektrophoretische Beweglichkeiten a) u ohne Berücksichtigung der Viskosität, b) $u' = u \cdot \eta_{rel}$ von Ruß in Na-Zelluloseglykolat-Lösungen.

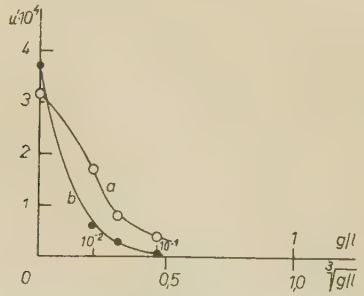

Abb. 10 Elektrophoretische Beweglichkeit u′ von Ruß in Methylzellulose-Lösungen a) ohne, b) mit 0,01 n K_2SO_4.

zeigt die Ergebnisse mit Ruß. u′ fällt mit zunehmender Konzentration rapid ab, und zwar bei Anwesenheit eines Elektrolyten stärker als in reiner Lösung.

Aus dieser starken Abnahme der EB muß auf eine entsprechende Verminderung des ζ-Potentials am Ruß geschlossen werden. Es wäre zwar auch denkbar, daß die Verminderung der EB der Rußpartikeln darauf zurückzuführen ist, daß die gelösten Methylzelluloseteilchen positiv geladen sind und deshalb mit ihrer Hydrathülle in entgegengesetzter Richtung wandern. Aber gerade in diesem Falle müßte man auch annehmen, daß die Methylzellulose am Ruß wegen der entgegengesetzten Ladung stark adsorbiert wird und somit auch das ζ-Potential am Ruß vermindert. Diese Befunde decken sich damit, daß nach Wurzschmitt[9]) auch Methylzellulose in elektrolythaltiger wäßriger Lösung kationaktiven Charakter haben soll.

e) Salze

Abb. 11 zeigt die EB von Ruß in Lösungen verschiedener neutraler oder annähernd neutraler Salze ohne Waschmittel. Der Abszissenmaßstab ist auf die Äquivalentkonzentration bezogen, wobei als Zahl der Äquivalente pro Mol die Zahl der Alkalionen gewählt wurde. Die Kurven haben Maxima, deren Höhe mit steigender Wertigkeit des Anions zunimmt. Am höchsten liegt das Maximum bei $(NaPO_3)_x$ mit polyvalentem Anion. H. W. Douglas und R. A. Walker[10]) beobachteten auch an Kalzit ein besonders hohes negatives ζ-Potential mit $(NaPO_3)_x$. Beim NaCl ist das Maximum

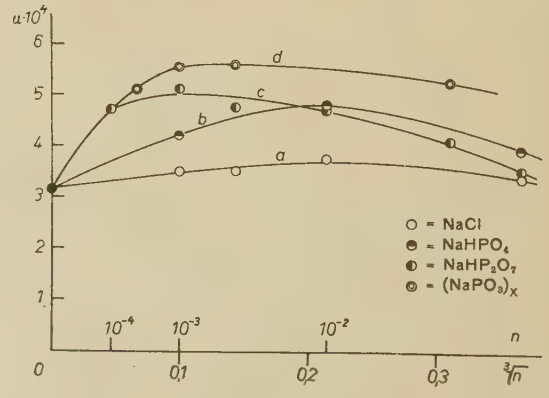

Abb. 11 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Ruß in neutralen bzw. annähernd neutralen Salzlösungen.

[10]) Douglas, H. W. und R. A. Walker, Trans. Faraday Soc. **46**, 559 (1950).

nur sehr schwach ausgeprägt. Die Entstehung des Maximums bei den Salzen mit mehrwertigen Anionen dürfte auf zwei entgegengesetzt wirkende Einflüsse zurückzuführen sein. Im ansteigenden Teil der Kurve überwiegt die Erhöhung der negativen Oberflächenladung der Partikeln durch Adsorption der Anionen, beim abfallenden Kurventeil herrscht die Wirkung des mit zunehmender Ionenstärke steiler werdenden Potentialabfalls vor.

Bei alkalischen Salzen (Abb. 12) spielt außer der Wertigkeit des Anions noch der p_H-Wert eine Rolle. Dies zeigt sich z. B. daran, daß das stark alkalische NaOH etwa denselben Anstieg der EB verursacht wie das weit schwächer alkalische $Na_5P_3O_{10}$ mit mehrwertigem Anion.

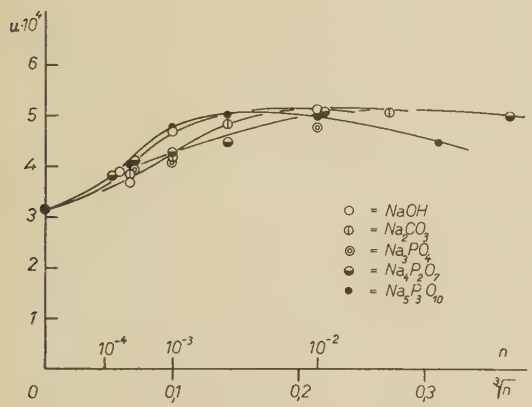

Abb. 12 Elektrophoretische Beweglichkeit u von Ruß in alkalischen Salzlösungen

Salzzusätze zu Rußdispersionen in Waschmittellösungen bewirken im allgemeinen nur verhältnismäßig geringfügige Änderungen der EB. Zu Na-Dodecylsulfat in einer Konzentration, bei der das Minimum der EB-Kurve für Ruß liegt ($1 \cdot 10^{-2}$ m, s. Abb. 1), zugesetzt, bewirken alle Salze mit einwertigem Kation eine Erhöhung der EB; hingegen wird durch $MgCl_2$ die EB vermindert (s. Tab. 1).

Bei höherer Na-Dodecylsulfat-Konzentration ($2 \cdot 10^{-2}$ m) bewirken alle zugesetzten Salze eine Verminderung der EB (s. Tabelle 2). Es ist anzunehmen, daß bei dieser hohen Konzentration die Oberfläche der Rußpartikeln mit einer dicht gepackten Adsorptionsschicht von Dodecylsulfat-Anionen bedeckt ist, so daß sich ein Zusatz von Salzen, selbst von alkalischen, nicht mehr in einer Erhöhung der negativen Ladung, sondern nur noch in einem steileren Potentialabfall auswirkt.

Tabelle 1
Ruß, Na-Dodecylsulfat $1 \cdot 10^{-2}$ m mit Zusatz verschiedener Salze in der Äquivalentkonzentration $1 \cdot 10^{-2}$ n.

Art des Salzes	EB · 10^4
ohne	4,6
NaCl	5,4
Na_2SO_4	5,4
Na_2HPO_4	5,4
$Na_3HP_2O_7$	5,9
$(NaPO_3)_x$	5,8
NaOH	4,8
Na_2CO_3	5,7
Na_3PO_4	4,9
$Na_4P_2O_7$	5,2
$Na_5P_3O_{10}$	5,5
$MgCl_2$	3,9

Tabelle 2
Ruß, Na-Dodecylsulfat $2 \cdot 10^{-2}$ m mit Zusatz verschiedener Salze in den Äquivalentkonzentrationen n. EB ohne Salzzusatz gleich $5{,}85 \cdot 10^{-4}$. Die angegebenen Zahlen sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

n / Art des Salzes	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
NaCl	5,6	5,2		
Na_2HPO_4	5,2	5,4		
$Na_3HP_2O_7$	5,3	5,5	5,3	
$(NaPO_3)_x$		5,1		
Na_2CO_3	5,4	5,3		5,8
Na_3PO_4	5,1	4,3		
$Na_4P_2O_7$	5,2	5,0		
$Na_5P_3O_{10}$		5,5		

IV. Folgerungen im Hinblick auf den Waschvorgang

Für die zwischen Fasermaterial und Schmutz wirksamen elektrostatischen Kräfte ist nicht nur der Ladungszustand der Schmutzteilchen, sondern auch der Ladungszustand der Fasern maßgebend. Die Größe der Kräfte hängt bei gegebenem Abstand von der Ladungsdichte auf der Oberfläche und von der abschirmenden Wirkung der die Fasern und Schmutzteilchen umgebenden Ionenwolken ab. Eine quantitative Behandlung derartiger Beziehungen wurde von E. J. W. Verwey und J. Th. G. Overbeek[11]) durchgeführt, allerdings nur für spezielle Voraussetzungen (parallele

[11]) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids (New York, Amsterdam, London, Brüssel 1948).

Platten oder kugelförmige Partikeln aus gleichem Material). Die von diesen Autoren abgeleiteten Gleichungen sind hier aber schon deshalb nicht anwendbar, weil ihnen die Grenzflächenpotentiale und nicht die ζ-Potentiale zugrunde liegen. Jedoch können näherungsweise auch die ζ-Potentiale von Faser und Schmutz als maßgebend für die elektrostatische Wechselwirkung zwischen beiden angesehen werden. Der Potentialabfall innerhalb der Ionenwolke wirkt sich nämlich bei gegebenem Grenzflächenpotential auf das ζ-Potential und auf die Abstoßungskraft in gleichem Sinne aus. Beide sind um so niedriger, je steiler der Potentialabfall ist.

P. Karrer und P. Schubert[12]) haben festgestellt, daß alle gebräuchlichen Textilfasern in reinem Wasser ein negatives ζ-Potential haben. Das gleiche gilt aber auch für alle als Schmutz in Frage kommenden Pigmente. Es besteht also eine elektrostatische Abstoßung zwischen Faser und Schmutz. Da hierdurch das Ablösen der Pigmentteilchen von der Faser begünstigt und zugleich ein Wiederaufziehen auf die Faser erschwert wird, so muß der Waschvorgang, zum mindesten soweit es sich um Pigmentanschmutzungen handelt, durch Erhöhung der ζ-Potentiale von Pigment und Faser gefördert werden. Über den Einfluß von Waschmitteln auf das ζ-Potential von Pigmentteilchen geben die vorstehend mitgeteilten Versuchsergebnisse Aufschluß. Über die Änderung des Ladungszustandes von Textilfasern durch Waschmittel stehen eingehendere Untersuchungen noch aus. Jedoch haben H. B. Bull und R. A. Gortner[13]) festgestellt, daß das negative ζ-Potential von Zellulose durch Zusatz von Seifen erhöht wird. Man kann annehmen, daß der Einfluß von Waschmitteln auf den Ladungszustand von Textilfasern zum mindesten nicht dem auf Pigmentteilchen ausgeübten Einfluß entgegengesetzt ist. Für vorläufige Betrachtungen darf daher das ζ-Potential der Pigmentteilchen, das in den gemessenen EB zum Ausdruck kommt, als maßgebend für die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen Faser und Schmutz angesehen werden.

Die vorstehenden systematischen Untersuchungen bestätigen, daß dieses ζ-Potential durch anionaktive Waschmittel im allgemeinen beträchtlich erhöht wird. Hierin liegt sicher eine der Ursachen der Waschwirkung dieser Produkte. Von den mituntersuchten Salzen ergaben die alkalischen Salze und die Salze mit mehrwertigem Anion ebenfalls Erhöhungen der ζ-Potentiale. Dies steht in Übereinstimmung mit ihrem günstigen Verhalten als Zusätze beim Waschen. Bei kationaktiven Verbindungen wurde, wie erwartet, eine völlige Umladung der Pigmentteilchen festgestellt. Diese Umladung steht im Einklang mit älteren Untersuchungen von E. Götte[14]), der für kationaktive Produkte unter bestimmten Bedingungen eine „Invertierung" der Waschwirkung nachweisen konnte. Eine Sonderstellung nehmen die Polyäthylenoxydaddukte ein. Es wurde gefunden, daß sie insbesondere in elektrolythaltigen Lösungen das ζ-Potential merklich herabsetzen. Dies steht in einem gewissen Widerspruch damit, daß derartige Produkte einen guten Waschheffekt ergeben. Man kann somit nur annehmen, daß eine Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Faser und Schmutz durch das Waschmittel zwar beim Waschen fördernd wirkt, aber keine unter allen Umständen notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Waschwirkung ist.

Ein Vergleich des elektrophoretischen und waschtechnischen Verhaltens der beiden mituntersuchten Zellulosederivate zeigt besonders deutlich, daß die Rolle der elektrischen Aufladung beim Waschprozeß nicht vernachlässigt werden darf. Methylzellulose bewirkt eine rapide Abnahme des ζ-Potentials. Na-Zelluloseglykolat ergibt keine solche Abnahme, sondern wahrscheinlich sogar eine Zunahme. Dies stimmt damit überein, daß das Glykolat einen günstigen Einfluß beim Waschen hat und vor allem das Wiederaufziehen von Schmutz auf die Faser verhindert, während Methylzellulose im entgegengesetzten Sinne wirkt und daher als Waschzusatz unbrauchbar ist.

Zusammenfassung

1. Elektrophoretische Messungen zeigen, daß das negative ζ-Potential von Ruß, Eisenoxyd und Braunkohlenstaub in Wasser durch *anionaktive* Waschmittel beträchtlich erhöht wird. Ausnahmen werden beobachtet, wenn schon durch die OH-Ionen aus gleichzeitig vorhandenem Alkali eine wesentliche Erhöhung von ζ bewirkt wird.

[12]) Karrer, P. und P. Schubert, Helv. Chim. Acta **11**, 221 (1928).

[13]) Bull, H. B. und R. A. Gortner, Physics **2**, 21 (1932).

[14]) Götte, F., Kolloid-Z. **64**, 331 (1933).

2. Bei der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung c_k treten teils Minima, teils Stufen in den ζ-Kurven auf.

3. Bei einem *„nichtionogenen"* Waschmittel, und zwar einem Polyäthylenoxydaddukt wurde, besonders in elektrolythaltiger Lösung, eine Verminderung von ζ beobachtet. Eine Umladung erfolgt jedoch nicht. Als mögliche Erklärung wird angenommen, daß diese Addukte in wäßriger elektrolythaltiger Lösung nicht selbständig, sondern nur unter dem Einfluß negativer Ladungen, z. B. an der Oberfläche der Pigmentteilchen, Kationen bilden.

4. Dodecylpyridiniumchlorid als *kationaktive* Substanz bewirkt schon in sehr geringer Konzentration (etwa $6 \cdot 10^{-5}$ m bei Ruß, $6 \cdot 10^{-4}$ bei Eisenoxyd) eine Umladung.

5. Bei *Na-Zelluloseglykolat* lassen sich aus der elektrophoretischen Beweglichkeit keine genauen Angaben über das ζ-Potential machen, da der Einfluß der Viskosität unbestimmt ist. Wahrscheinlich wird ζ durch Na-Zelluloseglykolat erhöht. *Methylzellulose* bewirkt hingegen schon in geringsten Konzentrationen eine starke Abnahme des ζ-Potentials, besonders in elektrolythaltigen Lösungen.

6. Bei Ruß in Lösungen verschiedener neutraler Salze ohne Waschmittelzusatz zeigen die ζ-Kurven Maxima, deren Höhe mit steigender Wertigkeit des Anions zunimmt. Bei alkalischen Salzen hat außer der Wertigkeit auch der p_H-Wert einen Einfluß auf das ζ-Potential.

7. Bei Ruß in Waschmittel-Lösungen bewirken Salzzusätze je nach Konzentration der Waschmittellösung Erniedrigung oder Erhöhung des ζ-Potentials. Die Änderungen sind im allgemeinen geringer als in waschmittelfreien Lösungen.

8. Die durch anionaktive Waschmittel bewirkte Erhöhung der negativen Aufladung trägt zum Waschvorgang bei, ist aber nicht für ihn notwendig. Z. B. wird zu der Waschwirkung von Polyäthylenoxydaddukten kein Beitrag durch elektrische Aufladung geliefert. Das unterschiedliche waschtechnische Verhalten von Na-Zelluloseglykolat und Methylzellulose steht mit dem elektrophoretischen Verhalten im Einklang.

Zum Schluß möchten wir unserer Assistentin, Fräulein Hildegard Schanze, für ihre verständnisvolle und zuverlässige Mitarbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Indien

Untersuchungen über die Eigenschaften hydratisierten Aluminiumoxydes*) **)

Teil II

Von Swarup Narain Tewari und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 27. November 1951)

Teil II

Herstellung verschiedener Proben hydratisierten Aluminiumoxydes. Einfluß der Fällungsbedingungen und der Alterung auf den Charakter des Oxydes. Adsorption von Wasserstoff- und Hydroxylionen an die verschiedenen Proben des hydratisierten Oxydes.

Im ersten Teil dieser Arbeit (1) wurde gezeigt, daß man Proben von hydratisiertem Aluminiumoxyd verschiedenen chemischen Charakters durch entsprechende Wahl der Fällungsbedingungen erhalten kann, d. h. der Temperatur und der zur Fällung notwendigen Alkalimenge. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften dieser Proben können nicht nur allein dem variierenden physikalischen Charakter zugeschrieben werden, sondern sind ebenso durch die amphotere Natur des Hydroxydes bestimmt, die von den Fällungsbedingungen abhängt. Erhitzung und Alterung scheinen auch Größe und Charakter der Teilchen zu beeinflussen. Präparate, die heiß gefällt oder gealtert waren, sind kompakter. In Übereinstimmung mit der Annahme von Rekoura (2) halten wir die mit dem Alter abnehmende Aktivität der wässerigen Hydroxyde für eine Folge des allmählichen Wechsels der physikalischen Eigenschaften der Teilchen. Unsere Arbeiten über wäßriges Chromoxyd (3, 4, 5) beweisen aber außerdem überzeugend, daß die Eigenschaften hydratisierter Oxyde auch noch von den Fällungsbedingungen abhängen.

Die sauren oder basischen Eigenschaften eines amphoteren Hydroxydes sind weitgehend durch das Medium bedingt, in dem die Fällung stattfindet. So verhält sich das Hydroxyd in Gegenwart überschüssigen Alkalis mehr als saures Oxyd, während bei Vorhandensein von zu wenig Alkali die basischen Eigenschaften überwiegen. Alterung und Erwärmung verringern die Oberflächenaktivität und führen zur gegenseitigen Neutralisation der sauren und basischen Eigenschaften, d. h. zur Bildung eines inerten Produktes.

Deshalb hielten wir es für nötig, den Alterungseffekt und die Fällungsbedingungen zur chemischen Reaktivierung des Hydroxydes zu untersuchen. In dieser Ver-

*) Übersetzt von Dipl.-Chem. K. Jäckel, Marburg/L.
) Teil I siehe Kolloid-Z. **124, 69 (1951).

öffentlichung werden außerdem quantitative Untersuchungen über die Adsorption von Wasserstoff- und Hydroxylionen an verschiedene Proben hydratisierten Aluminiumoxydes mitgeteilt.

Experimentelles und Ergebnisse

Drei Proben (A, B und C) von Aluminiumhydroxyd wurden durch Zugabe verschiedener Mengen einer Standardlösung von reinem Natriumhydroxyd zu einem gegebenen Volumen von Aluminiumchloridlösung (E. Merck) gefällt.

Tabelle 1

Temperatur 25° C
100 ccm $AlCl_3$-Lösung entsprechen 33,2 ccm einer 2,17-m-NaOH-Lösung

Probe	ccm $AlCl_3$	ccm NaOH	Anmerkungen
A	100	36,5	10% Alkaliüberschuß
B	100	33,2	Äquivalent
C	100	29,9	10% Alkaliunterschuß

Weitere drei Proben (A′, B′, C′) wurden bei einer Temperatur von 50° C unter sonst gleichen Konzentrationsbedingungen hinsichtlich Al- und OH-Ionen hergestellt.

Zu den drei Proben A, B und C wurden in bekannten Zeitintervallen je 4 ccm einer 0,5 m Natronlauge gegeben, wobei das Gesamtvolumen auf 20 ccm gehalten wurde. Nach Verlauf einer Stunde wurden die Filtrate geprüft. In den meisten Fällen zeigten die Filtrate mit der Alkalizugabe, die in Abständen von weniger als 20 Stunden bei Probe A, von 5 Stunden bei B und 35 Minuten bei Probe C erfolgt war, das Vorhandensein von Aluminium, das durch die Tüpfelreaktion mit Alizarinrot-S nachgewiesen wurde. Waren die Hydroxydproben aber länger als obige Zeiten gealtert, dann war in den Filtraten *kein* Aluminium nachzuweisen.

Wir haben ferner beobachtet, daß die Löslichkeit des wäßrigen Aluminiumoxydes am geringsten ist, wenn es mit Alkaliüberschuß hergestellt wurde, während es mit zu wenig Alkali meist löslich war. Für die Proben, die bei 50° C gefällt wurden, beobachteten wir dieselbe Reihenfolge der Löslichkeit wie bei den in der Kälte gefällten; d. h. die Löslichkeit wird geringer mit steigender zur Fällung verwendeter Alkalimenge. Mit überschüssigem Alkali hergestellte Proben zeigen mit der Alterung eine schnelle Abnahme der Löslichkeit in Natronlauge. Der Temperatureffekt ist bei ihnen ebenfalls groß. Dagegen ist die Probe, die mit ungenügend Alkali hergestellt wurde, in Natronlauge löslicher, und der Alterungseffekt macht sich nicht bemerkbar, nicht einmal nach 24 Stunden, obwohl das Präparat noch in Natronlauge löslich war.

Ebenso wurde die Löslichkeit der gleichen Aluminiumhydroxydpräparate in 0,5-m-Schwefelsäure untersucht. Zu jeder Probe wurden 4 ccm einer 0,5-m-Schwefelsäure hinzugefügt; das Gesamtvolumen wurde auf 20 ccm gehalten. Die Untersuchungen der Filtrate erfolgten nach Ablauf einer Stunde, wie oben bereits beschrieben.

Wir sehen, daß der Alterungs- und der Temperatureffekt am größten bei den Proben ist, die mit überschüssigem Alkali hergestellt werden, am kleinsten dagegen für solche, die mit zu geringen Alkalimengen gefällt werden.

Die drei Aluminiumproben A, B und C wurden in Gefäßen aus Jenaer Glas bei einer elektrisch geregelten Temperatur von 25° C gefällt. Zur Untersuchung der Adsorption von Wasserstoff und Hydroxylionen wurden je 10 ccm der Suspension des wäßrigen Oxydes in einige 100 ccm fassende Flaschen gefüllt und zu diesen verschiedene Mengen von standardisierten Schwefelsäure- und Natronlaugelösungen gegeben. Die Menge der Säure oder des Alkalis in der überstehenden Flüssigkeit wurde mit Hilfe einer Mikrobürette bestimmt. Ebenso wurde die Menge freier Hydroxylionen in den jeweils 10 ccm Suspensionsmengen durch Nullversuche bestimmt, d. h. die ursprüngliche Säure- oder Alkalikonzentration im System. Die Differenz zwischen der Anfangs- und Endkonzentration von Säure oder Alkali ergibt den von dem wäßrigen Aluminiumoxyd adsorbierten Betrag. Der Alterungseffekt wurde ebenfalls beobachtet.

In Tab. 2 sind einige der experimentellen Werte der Wasserstoff- und Hydroxylionenadsorption an die verschiedenen Proben hydratisierten Aluminiumoxydes bei zwei Temperaturen wiedergegeben.

Tab. 2 zeigt, daß die mit überschüssigem Alkali gefällten Proben die größte Adsorptionskapazität für Wasserstoffionen haben, während die mit zu wenig Alkali hergestellten eine geringere Affinität zu Wasserstoffionen besitzen. Steigt die Herstellungstemperatur oder die Alterung, dann wird die Adsorptionskapazität des hydratisierten Oxydes kleiner.

Tabelle 2

Adsorption von Wasserstoffionen

Alter	Wäßriges Aluminiumoxyd (mit NaOH gefällt)			
	A	B	C	
15 min.	1,9375	1,6500	1,4750	25° C
3 Std.	1,8450	1,5650	1,4650	
7 Std.	1,7500	1,5050	1,4450	
24 Std.	1,6450	1,4200	1,4050	
15 min.	1,8400	1,5950	1,4140	50° C
3 Std.	1,7450	1,5150	1,3940	
7 Std.	1,6450	1,4300	1,3715	
24 Std.	1,5400	1,3750	1,3440	

Tab. 3 gibt die Adsorption von Hydroxylionen an verschiedenen Proben hydratisierten Aluminiumoxydes bei zwei Temperaturen wieder.

Tabelle 3

Adsorption von Hydroxylionen

Alter	Wäßriges Aluminiumoxyd (mit NaOH gefällt)			
	A	B	C	
15 min.	2,305	2,600	4,275	25° C
3 Std.	2,080	2,500	4,100	
7 Std.	2,780	1,450	3,950	
24 Std.	0,930	2,300	3,675	
15 min.	1,155	2,240	4,050	50° C
3 Std.	1,080	2,015	3,700	
7 Std.	0,930	1,890	3,500	
24 Std.	0,680	1,790	3,350	

Tab. 3 zeigt, daß für Hydroxyl- der umgekehrte Befund wie im Falle der Adsorption von Wasserstoffionen auftritt. Die Adsorption der Hydroxylionen ist an Proben, die mit überschüssigem Alkali dargestellt wurden, am kleinsten, und an Proben, die mit zu geringen Mengen Alkali gefällt wurden, am größten. Das gilt für beide Temperaturen. Ferner stellten wir die Abnahme der Oberflächenaktivität des hydratisierten Oxydes mit dem Alter und steigender Herstellungstemperatur fest.

Diskussion

Die Diskussion der obigen Ergebnisse zeigt, daß die Eigenschaften des mit Alkali aus einer Aluminiumsalzlösung gefällten Aluminiumhydroxydes weitgehend von den Fällungsbedingungen abhängen, von der Fällungstemperatur, der Alkalimenge und dem Alter.

Man kann dieses Verhalten des Aluminiumhydroxydes durch seine amphotere Natur erklären, was durch eine neuerliche Arbeit von Gayer und Garatt (6) über Nickelhydroxyd gestützt wird. Es sei erwähnt, daß auch Ghosh und Mitarbeiter (7, 8) und Dey (9) schon darauf hingewiesen haben, daß die amphotere Natur des Kupferhydroxyds die Möglichkeit zur Erklärung der Änderung der chemischen Eigenschaften von hydratisiertem Kupferoxyd mit den Fällungsbedingungen gibt.

Wäßriges Aluminiumoxyd, bei zwei Temperaturen dargestellt, zeigt Unterschiede in den Adsorptionskapazitäten; der Abfall der Adsorptionskapazität bei höheren Temperaturen kann der schnellen Alterung zugeschrieben werden. Wir sind mit Dhar und Mitarbeitern (10) einer Meinung, die an Mangandioxyd Verringerung von Adsorptionskraft und chemischer Aktivität bei Erwärmung beobachteten. Die Alterung der Substanzen erfolgt also bei Erwärmung schneller.

Zusammenfassend schlagen wir folgende Formulierung für die sich an der Oberfläche des amphoteren Aluminiumhydroxydes abspielenden Reaktionen vor:

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)^+_2 + OH^- \quad (1)$$

$$2\,Al(OH)^+_2 + \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2H^+ + H_2O \quad (2)$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad (3)$$

Nach diesem Schema verhält sich das Aluminiumhydroxyd nach (1) wie eine Base. Nach (2) zeigen die freien Wasserstoffionen den sauren Charakter des Hydroxydes an. Gleich. (3) gibt die Neutralisation der sauren und basischen Eigenschaften und Wasseraustritt mit Bildung von Al_2O_3, das chemisch inert ist. Naturgemäß herrscht der basische Charakter bei einer Probe vor, die mit zu wenig Alkali ausgefällt wurde; hier werden Hydroxylionen bevorzugt adsorbiert. Bei Proben mit saurem Charakter (mit überschüssigem Alkali hergestellt) werden dagegen Wasserstoffionen in größeren Mengen adsorbiert.

Die Ergebnisse der Tab. 2 und 3 beweisen außerdem, daß der Alterungseffekt der Präparate, hergestellt mit einem Alkaliüberschuß, sowohl für die Wasserstoff- als auch für die Hydroxylionenadsorption ausgeprägter wird. Die beste Bedingung zur Bildung eines inerten hydratisierten Aluminiumoxydes ist die, bei der die Reaktionen nach (1) und (3) gleich stark sind. Berücksichtigt man, daß Al_2O_3 mehr basisch als sauer ist, dann ist zur Bildung einer chemisch inerten Probe des hydratisierten Oxydes die Dissoziation nach (2) ausgesprochener, und sie ist nur möglich, wenn das hydratisierte Oxyd in Kontakt mit einem alkalischen Medium steht.

Weitere Arbeiten über wäßrige Oxyde sind in unserem Laboratorium im Gange. Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. N. R. Dhar, D. Sc. (London), D. Sc. (Paris), F. I. C., F. N. A. Sc., I. E. S. (Retd) und Herrn Dr. A. K. Dey, M. Sc., D. phil., F. N. A. Sc. für ihr freundliches Interesse.

Zusammenfassung

Es wurden Proben hydratisierten Aluminiumoxydes mit unterschiedlichem chemischen Charakter durch Reaktion von Aluminiumchlorid und Natriumhydroxydlösungen hergestellt. (Probe A mit 10% Alkaliüberschuß, B mit der äquivalenten Menge, C mit 10% Alkaliunterschuß). Die Adsorption der Wasserstoff- und Hydroxylionen an die Proben wurde untersucht. Es zeigte sich, daß an Probe C bevorzugt Hydroxylionen, an Probe A bevorzugt Wasserstoffionen adsorbieren. Die Adsorption von Wasserstoff- und Hydroxylionen sinkt mit steigender Temperatur und zunehmendem Alter. Letzteres ist besonders auffallend bei Probe A. Die Ergebnisse lassen sich wiederum auf der Grundlage der Annahme des amphoteren Verhaltens der hydratisierten Oxyde (vgl. die früheren Veröffentlichungen) interpretieren.

Literaturverzeichnis

1) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
2) Recoura, Compt. rend. **120**, 1335 (1895); Ann. chim. phys. (6), **10**, 60 (1887).
3) Tewari u. Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **19 A**, 167 (1950).
4) Tewari u. Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **20 A**, 13 (1951).
5) Tewari u. Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951).
6) Gayer u. Garatt, J. Amer. Soc. **71**, 2973 (1949).
7) Dey u. Ghosh, J. Ind. Soc. **24**, 181 (1947).
8) Mehrotra u. Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **15 A**, 161 (1946).
9) Dey, Curr. Sci. **18**, 123 (1949).
10) Dhar u. Mitarbeiter, J. Phys. Chem. **31**, 997 bis 1033 (1927); **29**, 435—461 (1925). Zs. anorg. Chemie **152**, 399 (1926).

Aus dem Mineralog. Institut der Techn. Hochschule in Wien

Gasadsorption an Bentoniten

Von P. Wieden und H. Balduin

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1952)

Das Adsorptionsvermögen eines Minerals steht mit der Struktur, Oberflächenbeschaffenheit, dem Quellungs- und Basenaustauschvermögen und der katalytischen Aktivität in ursächlichem Zusammenhang. Auf Grund von Adsorptionsmessungen soll im folgenden ein Beitrag zur Deutung des Feinbaues im Hinblick auf bereits bestehende Ansichten gegeben werden.

Es wurde die Adsorption von Gasen (N_2, CO_2, SO_2 und NH_3) an österreichischen Bentoniten (Provenienz Stögersbach, Preg, Parschlug und Fohnsdorf) bei Drucken bis zu 700 mm Hg-Säule bei 20° C untersucht. Die Ermittlung der Isothermen erfolgte unter Anwendung der üblichen Methode, bei welcher die Gasmenge durch Messung von Druck und Volumen bestimmt wird.

Vorbehandlung der Versuchssubstanzen

a) Thermische Vorbehandlung.

Diese erfolgte im Trockenschrank oder im elektrischen Ofen, in dem durch 72 Stunden auf bestimmte Temperatur erhitzt wurde. Anschließend wurden die Proben im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

b) Vorbehandlung im Vakuum.

Diese ergab sich vor jeder Ermittlung einer Adsorptionsisotherme. Es ist zu betonen, daß hier eine weitere Veränderung im Wassergehalt der Präparate eintritt (1). Bei Produkten, die nach a) bis auf 300° C vorbehandelt waren, wurde als Ausheiztemperatur im Vakuum die der Vorbehandlung gewählt, bei höherer Vorerhitzung jedoch einheitlich die Temperatur von 300° C.

Die beobachteten Isothermen werden am besten durch die Langmuirsche Formel wiedergegeben. Man kann daher eine rein gittermäßige Adsorption annehmen. Die bei Sättigung adsorbierten Gasmengen liegen in der Reihenfolge NH_3, SO_2, CO_2 und N_2. NH_3 und SO_2 werden besonders stark sorbiert. Dies zeigt Abb. 1 an Preger Bentonit, der bei 100° C vorbehandelt wurde.

Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der thermischen Vorbehandlung wird in Abb. 2 und Abb. 3 für N_2 und CO_2 an

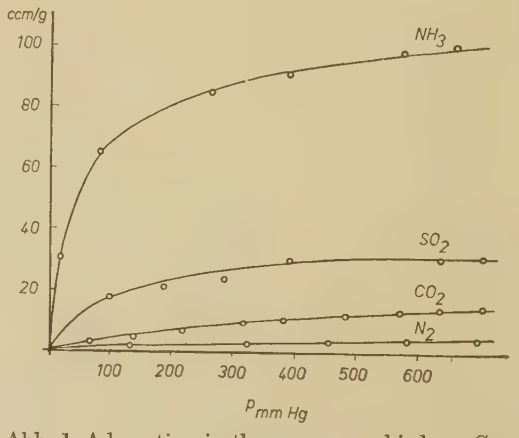

Abb. 1 Adsorptionsisothermen, verschiedene Gase

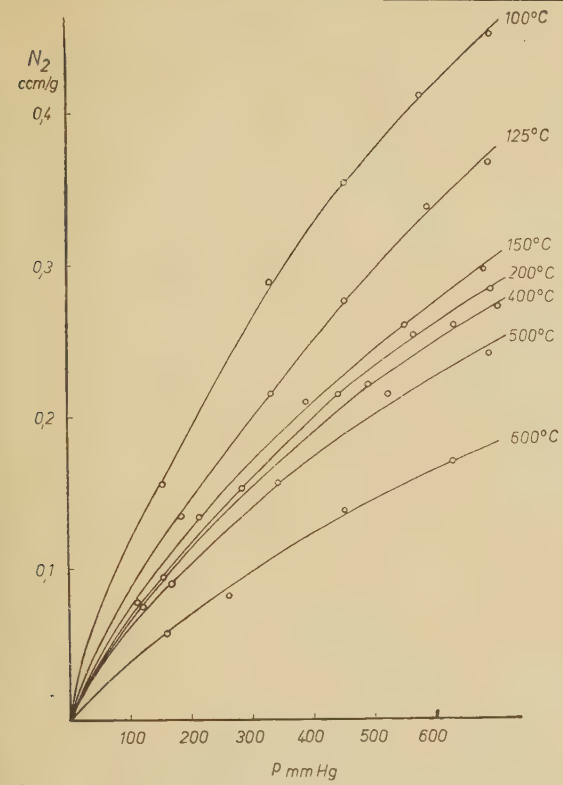

Abb. 2 Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf die Adsorption für N_2

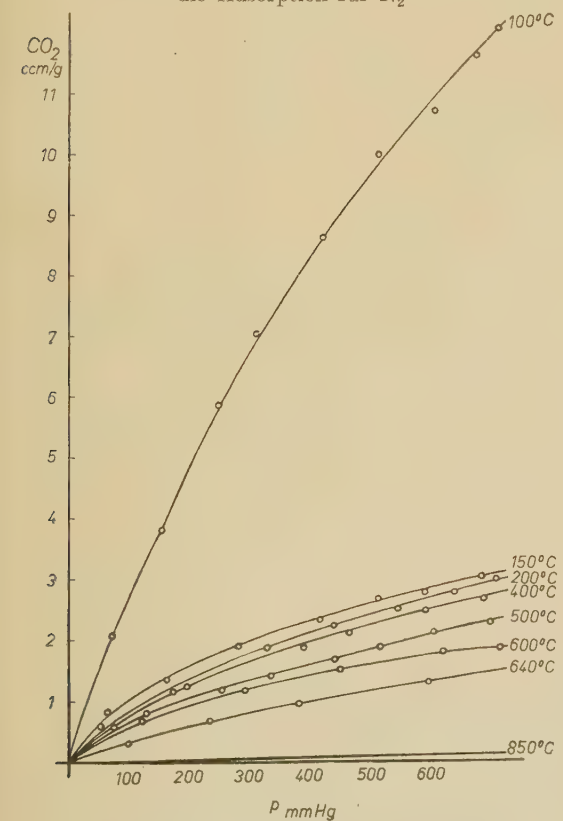

Abb. 3 Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf die Adsorption für CO_2

Stögersbacher Bentonit gezeigt. Die Temperatur der thermischen Vorbehandlung gemäß a) ist aus den Abbildungen zu ersehen.

Nach S. Teichner (1) beginnen im Vakuum bei 90° C die Montmorillonite ihr Hydratationswasser abzugeben, ein Vorgang, der bei etwa 180° C als abgeschlossen angesehen werden kann. Bis 280° C schreitet dann die Dehydration im Vakuum nicht mehr weiter fort, und erst bei noch höherer Temperatur erfolgt ein Austritt von Konstitutionswasser. S. Teichner führt in seinem Referat weiter an, daß die N_2-Adsorption an Ca-Montmorillonit vom Ausmaß der Dehydratisierung ziemlich unabhängig ist, während beim Na-Montmorillonit die Gegenwart des Wassers die dem N_2 zugängliche Oberfläche herabsetzt.

Nach dieser Vorstellung wäre also zu erwarten, daß an Stögersbacher Bentonit, der als Ca-Montmorillonit angesprochen werden kann, bis zu einer Vorerhitzung von ca. 280° C im Vakuum keine wesentliche Abnahme der aufgenommenen N_2-Menge erfolgt. Nach S. Teichner wäre sogar zu erwarten, daß eine vollständige Entfernung des Hydratationswassers eine maximale N_2-Adsorption bewirkt. Eine Erklärung, warum die Adsorptionsfähigkeit der Bentonite bei dieser Art der Vorbehandlung so auffallend abnimmt, muß auf andere Art gefunden werden. Die Unterschiede in der aufgenommenen Menge lassen schließen, daß die auf 100° C vorerhitzten Produkte andere Adsorbentien darstellen als die auf 150°—400° C vorerhitzten Produkte. Die geringen Differenzen innerhalb der zweiten Gruppe könnten dadurch erklärt werden, daß sich diese Produkte noch in ganz geringem Umfang im ersteren Zustand befinden. Es soll versucht werden, diese Annahme mit der möglichst vereinfachten Modellvorstellung vom Feinbau der Bentonite nach S. Hendricks (2) in Einklang zu bringen.

Im Vakuum bei 100° C würden demnach parallele Silikatplättchen vorliegen, die von der ca. 3 Å dicken Schicht des hexagonal gepackten Hydratationswassers belegt sind, entweder in Form der ersten (Abb. 4a) oder der zweiten Hydratstufe (Abb. 4b). Bei 200° C wären lediglich parallele, vom Wasser nicht belegte Silikatplättchen zu erwarten (Abb. 4c). Werden nun die Moleküle irgendeines Gases sorbiert, so kann dies je nach dem Zustand an der Silikatebene oder

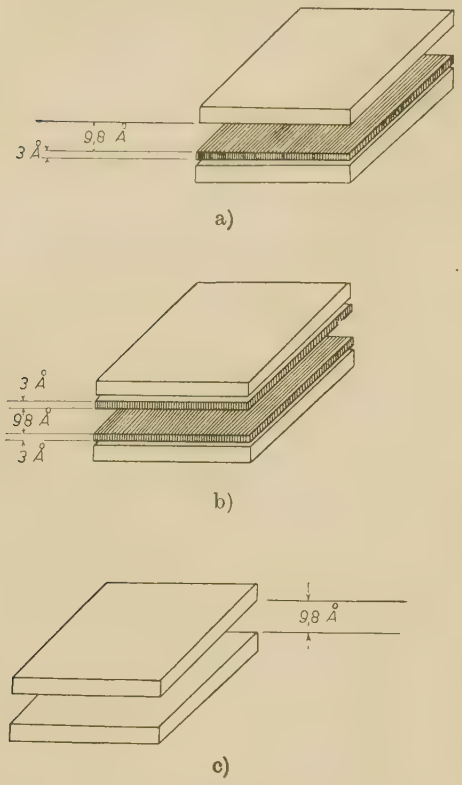

Abb. 4 Modell der Adsorption an Bentonite

an der hexagonalen Wasserpackung erfolgen. Im Falle der Abb. 4b würde also gewissermaßen eine Adsorption an einer „Eiswand" vorliegen, im Falle 4c nur durch die Silikatschichte, während 4a einen Zwischenzustand darstellt. Infolge der Polarität ist hier ein stärkerer Effekt zu erwarten als an der „glatten" Silikatfläche. Wenn aber ein Gas vorliegt, dessen Moleküle das Wasser vertreten können (z. B. NH_3) oder zu diesem besondere Affinität (z. B. CO_2) besitzen, so ist ein Verschwimmen der Effekte und das Auftreten von Übergängen zu erwarten. Bei einer Erhitzung auf 500° C, bzw. bei thermischer Behandlung im Vakuum schon früher, setzt der Abbau des Konstitutionswassers ein, was eine neuerliche Änderung der Adsorptionseigenschaften bedingen muß und sich hier in weiter verminderter Adsorptionsfähigkeit äußert.

Stellt man neben diese vereinfachte Strukturvorstellung die heute vielfach anerkannte Behauptung, daß die Montmorillonite als Zwischenglied der Pyrophyllitbildung aufzufassen sind (3), so erscheint auch diese Auffassung unbefriedigend.

Diese betont regelmäßige Schichtung würde ein sehr hohes Maß an Stabilität voraussetzen, ein Umstand, dem mit Sicherheit die Fähigkeit der Bildung von Hydraten bei gleichzeitiger Aufweitung des Schichtebenenabstandes entgegensteht. Berücksichtigt man noch, daß eine solche Silikatschicht letzten Endes ein Konglomerat von verschiedenen Bausteinen (Ionen) darstellt, die wahrscheinlich mehrere Valenzverknüpfungen zulassen, so wird diese Strukturvorstellung unzulänglich. Andererseits könnten aber die bevorzugt auftretenden Valenzrichtungen der SiO_4-Tetraeder zusammen mit denen der eingebauten Metallionen durch Auftreten bestimmter energetisch günstiger Zustände gewissermaßen eine Anzahl von strukturisomeren Produkten bilden, deren Eigenschaften aber durch die vorherige Modellvorstellung zu veranschaulichen sind. So wäre eine Fältelung der Silikatebenen oder Verwerfungen in diesen und auch eine Art Vernetzung ohne weiteres denkbar.

Das röntgenographische Verhalten (4), (5), sowie die Adsorptionseigenschaften würden dann ein statistisches Mittel darstellen, dem diese vereinfachte Vorstellung gerecht wird. Die Bentonite können so als Zwischenglied zwischen einem Gel und der stabilen Form des Netzsilikates Pyrophyllit aufgefaßt werden (3).

Sämtliche hier erhaltenen Meßergebnisse können mit der Strukturvorstellung der Bentonite von S. Hendricks (2) und E. Gruner (3) in Einklang gebracht werden. Danach stellt diese Auffassung vom Feinbau der Bentonite die derzeit brauchbarste Hypothese dar. Andere Deutungsweisen werden aber dadurch nicht ausgeschlossen, da diese Vorstellungen auch als statistisches Mittel von komplizierteren Anschauungen gedeutet werden können.

Literaturverzeichnis

1) Teichner, S., Comptes rendus, **225**, 1337 (1947).
2) Hendricks, S., B. Nelson und L. Alexander, J. Am. Ch. Soc. **62**, 1457 (1940).
3) Gruner, E., Ber. d. Dtsch. Ker. Ges. **27**, Heft 3/4, (1950).
4) Hofmann, U., A. Haugsdorf, Z. Kristallogr. (A), **104**, 265 (1942).
5) Cornet, J., J. of Ch. Phys. **11**, 217 (1943).

Aus dem Department of Chemical Technology, Univers. of Bombay

Einige Beobachtungen über das Verhalten einer Mischung von negativ geladenen kolloidem Eisen- und Chrom-Hydroxyd *)

Von E. H. Daruwalla und G. M. Nabar

(Eingegangen am 28. Januar 1952)

Einleitung

Im Jahre 1862 beobachtete Graham (1), daß man eine klare Flüssigkeit erhalten kann, wenn man die Natronlauge in Gegenwart von Rohrzucker zu der Eisen- oder Kupfersalzlösung gibt. Er betrachtete diese klaren Lösungen als solche der Saccharate der Metalle. Chatterji und Dhar (2) zeigten später, daß die Hydroxyde von Eisen, Nickel, Thorium, Kobalt usw. durch Zugabe von Natronlauge zu ihren Salzlösungen in Gegenwart von Glyzerin oder Zucker peptisiert werden können.

Die erste halbquantitative Untersuchung stammt von Sen und Dhar (3); sie studierten die Peptisation der Hydroxyde einer Reihe von Metallen durch Glyzerin, verschiedene Zucker, Dextrin und Stärke. Sie konnten zeigen, daß das peptisierende Agens zu der Salzlösung vor der Zugabe von Natronlauge zugefügt werden mußte, um Peptisation zu erhalten. Steigende Konzentration der Salzlösung erfordert entsprechend größere Mengen des peptisierenden Agens. Diese kolloiden Lösungen tragen negative Ladung.

Systematischere Untersuchungen wurden von Mehrotra und Sen (4) ausgeführt, die eine ausgeprägte Verschiedenheit zwischen Saccharose und Lactose und Dextrose und Lävulose hinsichtlich ihrer Fähigkeit fanden, die Fällung der Hydroxyde von Kupfer, Quecksilber, Eisen und Cer zu verhindern. Sie zeigten auch, daß das Gesamtvolumen der Mischung und die Menge des angewandten Alkali ausschlaggebend die Minimalmengen des für die Peptisation nötigen Zuckers beeinflussen und daß eine Minimalmenge von Alkali zum Zustandekommen der Peptisation nötig ist. Später beobachtete Sen (5), daß die Nichtelektrolyte nicht im normalen Sinne des Wortes als peptisierendes Agens wirken, und legte die Deutung nahe, daß die Hydroxylionen als eigentliches peptisierendes Agens betrachtet werden müßten. Patel und Desai (6) stellten fest, daß von den von ihnen verwendeten Nichtelektrolyten Zucker, Glyzerin, Azeton, Methanol, Äthanol und Isopropanol nur die ersten beiden die Fällung von Thoriumhydroxyd verhindern konnten und daß Zucker wirksamer war als Glyzerin. Nabar, Patel und Desai (7) dehnten diese Untersuchungen aus und zeigten, daß die inhibierende Kraft eines Nichtelektrolyten mit der Zahl der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen wächst. Ihre Ergebnisse ließen sich so deuten, daß sowohl die Nichtlektrolyte als auch die Hydroxylionen bei dem Peptisationsprozeß beteiligt sind. Diese Auffassung ist der von Sen (5) entgegengesetzt.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit dem Ziel ausgeführt, festzustellen, inwiefern die obige Methode der Herstellung kolloider Lösungen dazu verwendet werden könnte, um feindisperse Pigmente auf Zellulosematerialien niederzuschlagen wie etwa mineralische Khakifarbe (8). Die Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung der Verhinderung der Ausfällung der Hydroxyde von Eisen (Ferro- und Ferrihydroxyd) und Chrom. Die Resultate, die sich auf die Koagulation beziehen, betreffen im allgemeinen die Feststellung der Ladung der kolloiden Teilchen und die Stabilität der kolloiden Lösungen bei fortschreitender Dialyse.

Experimenteller Teil:

Stoffe: Ferrosulfat, Ferrichlorid, Chromsulfat, Natriumhydroxyd, Zucker, Glyzerin, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat kamen bei dieser Untersuchung in der Qualität „Anal R" zur Verwendung.

Bestimmung der Minimalmengen von Nichtelektrolyten, die notwendig sind, um die Bildung von Hydroxyden unter verschiedenen Bedingungen zu verhindern

Bekannte Volumina Salzlösung wurden in eine Reihe von Reagenzröhren aus Pyrex gebracht und mit wechselnden Mengen von Nichtelektrolyt versetzt. In einer Zahl von anderen Reagenzgläsern wurden definierte Mengen von Natronlauge mit berechneten Mengen von Wasser verdünnt, und zwar so, daß das Gesamtvolumen der Systeme (Salzlösung + Nichtelektrolyt + Natronlauge + Wasser) auf 20 ccm kam. Die Inhalte je zweier dieser Röhren wurden gemischt, indem sie einige Male von einer in die andere Röhre in gleichmäßiger Weise umgegossen wurden. Die Röhren wurden gut verstopft und, falls die Untersuchungen mit Ferrosalzen ausgeführt wurden, in eine lichtundurchlässige Umhüllung gebracht. Nach 24 Stunden wurde jede dieser Röhren sorgfältig geprüft, inwieweit der Inhalt noch klar war, und die Minimalmenge von Nichtelektrolyt, die eben ausreichte, um die Bildung eines Niederschlages während dieses Zeitraumes zu verhindern, notiert. Alle Experimente wurden doppelt ausgeführt, aus den Ergebnissen wurde das Mittel genommen. Diese gleiche Standardbehandlung wurde bei allen Versuchen angewendet, die die Peptisation von Eisen- und Chromhydroxyden für sich oder in Mischung miteinander unter verschiedenen Bedingungen betrafen.

Bestimmung der Stabilität von kolloiden Lösungen von Eisen- und Chromhydroxyden für sich und in Mischung bei fortschreitender Dialyse und Bestimmung der Natur der Ladung auf den kolloiden Teilchen.

1,5 Liter der kolloiden Lösung wurden jeweils so bereitet, daß die für den Versuch erforderlichen Mengen Metallsalzlösung und Nichtelektrolyt in eine Flasche und die benötigten Mengen Alkali und berechnete Mengen von destilliertem Wasser (um das Gesamtvolumen des Systems auf 1,5 Liter zu bringen) in eine andere

*) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Darmstadt.

Flasche gegeben wurden. Diese zwei Lösungen wurden gleichmäßig durch mehrmaliges Umgießen aus einer Flasche in die andere gemischt. Die Lösung wurde dann in einen Beutel aus Pergamentpapier gebracht, der in einem großen, mit destilliertem Wasser gefüllten Becherglas aus Pyrex hing. Der Flüssigkeitsstand der kolloiden Lösung in dem Beutel und des destillierten Wassers außerhalb wurde auf gleicher Höhe gehalten, um gleichförmige Dialyse zu gewährleisten. Jeweils nach 4 Stunden wurde eine definierte Menge der kolloiden Lösung entnommen und ihre Stabilität so bestimmt, wie es weiter unten beschrieben wird. Das Wasser außerhalb des Beutels wurde alle 4 Stunden entfernt und durch frisches ersetzt. Dieses Verfahren wurde fortgesetzt, bis die kolloide Lösung in dem Beutel Anzeichen von Koagulation zeigte.

Je 10 ccm der kolloiden Lösung, die immer nach 4 Stunden entnommen waren, wurden in eine Reihe von Reagenzröhren gefüllt und mit einem berechneten Zusatz von destilliertem Wasser so aufgefüllt, daß das Gesamtvolumen des Systems kolloide Lösung + Wasser + Elektrolytlösung immer 20 ccm betrug. Nun wurden verschiedene Mengen Elektrolyt aus einer Bürette zugesetzt. Die Reagenzgläser wurden gut geschüttelt und danach genau 10 Minuten vollkommen ruhig gehalten. Nach diesem Zeitraum konnte der Elektrolytzusatz, der gerade nötig war, um sichtbare Koagulation des Kolloids hervorzurufen, festgestellt werden. Die Koagulation wurde mit 3 verschiedenen Elektrolyten bewirkt: Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat; in allen Fällen wurde die für die Koagulation nötige Menge ausgedrückt als Äquivalente Elektrolyt, die gebraucht wurden je Liter kolloider Lösung.

Experimentelle Ergebnisse:

1. Einfluß der Konzentrationsänderung von Natriumhydroxyd auf die Menge Rohrzucker, die nötig ist, um die Ausfällung von Ferrohydroxyd während 24 Stunden zu verhindern; Konzentration des Ferrosulfats konstant.

Tab. 1 zeigt, daß mit einer Alkalikonzentration, die von 0,105 auf 0,275 Äquivalente NaOH/l ansteigt, die Minimalmenge Zucker, die für die Peptisation erforderlich ist, von 0,400 auf 0,275 Mol/l fällt und dann bei 0,275 Mol/l konstant bleibt, auch wenn die Alkalikonzentration weiter von 0,275 auf 0,470 Äquivalente NaOH/l erhöht wird.

Tabelle 1

Äquivalente Eisen/l = 0,0125

Minimalmenge Zucker, die für Peptisation erforderlich ist Mol/l	Äquivalente NaOH/l
0,400	0,105
0,350	0,157
0,300	0,210
0,275	0,275
0,275	0,330
0,275	0,385
0,275	0,440
0,275	0,470

2. Peptisation von Ferro- und Chromhydroxyden für sich und in Mischung mit Glyzerin als peptisierendem Agens.

Tab. 2, 3 und 4 zeigen die Konzentrationen der Ferro- und Chromsalze, die für sich und in Mischung durch verschiedene Konzentrationen von Glyzerin und Alkali peptisiert werden konnten.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß geringe Mengen von Eisen, nämlich 0,025 Äquivalente/l, durch sehr große Mengen von Glyzerin, nämlich 6,850 Mole/l, nicht peptisiert werden konnten, während beträchtliche Mengen von Eisenhydroxyd, nämlich 0,120 Äquivalente Eisen/l, mit Glyzerin peptisiert werden konnten, sobald sie in Mischung mit kolloidem Chromhydroxyd vorlagen (vergl. Tab. 4).

Tabelle 2

Peptisation von Ferrohydroxyd mit Glyzerin als peptisierendem Agens

Äquivalente Eisen/l	Mole Glyzerin/l	Äquivalente NaOH/l	Bemerkungen
		A	
0,0250	6,850	0,490	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,0375	6,850	0,490	desgl.
0,0500	6,850	0,490	desgl.
0,0625	6,850	0,490	desgl.
0,0750	6,850	0,490	desgl.
		B	
0,025	6,850	0,390	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,025	6,850	0,780	desgl.
0,025	6,850	0,975	desgl.
0,025	6,850	1,170	desgl.

Tabelle 3

Peptisation von Chromhydroxyd mit Glyzerin als peptisierendem Agens

Äquivalente Chrom/l	Mole Glyzerin/l	Äquivalente NaOH/l	Bemerkungen
0,350	2,05	2,550	während 24 Stunden klar
0,525	2,05	2,550	desgl.
0,700	2,05	2,550	desgl.
0,875	2,05	2,550	desgl.
1,050	2,05	2,550	desgl.
1,225	2,05	2,550	Fällung innerhalb 24 Stunden

Tabelle 4

Peptisation einer Mischung von Ferro- und Chromhydroxyd mit Glyzerin als peptisierendem Agens

Äquivalente Eisen/l	Äquivalente Chrom/l	Mole Glyzerin/l	Äquivalente NaOH/l	Bemerkungen
0,120	2,104	0,685	4,590	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,120	2,104	1,390	4,590	desgl.
0,120	2,104	2,055	4,590	während 24 Stunden klar
0,120	2,104	2,740	4,590	desgl.
0,120	2,104	3,425	4,590	desgl.
0,120	2,104	4,110	4,590	desgl.

3. Vergleich des Mindestüberschusses von Alkali, der für die Peptisation von Ferri- und Chromhydroxyd für sich und in Mischung nötig ist. Tab. 5 und 6 geben den Mindestüberschuß an Natronlauge wieder, der erforderlich ist, um eine bestimmte Menge von Ferri- und Chromhydroxyd in Gegenwart der für diese selben Mengen nötigen Minimalmengen Alkali bei Zugabe von Zucker in kolloider Form zu erhalten.

Wir fanden, daß der Minimalüberschuß von Natriumhydroxyd, der für die Peptisation der Mischung erforderlich ist, viel größer ist als die Summe der Minimalmengen an Natriumhydroxyd, die jeweils für jedes Hydroxyd einzeln nötig sind. Mit zusätzlichen Mengen Alkali ist Peptisation der Mischung nicht möglich, ebenso nicht mit einem großen Überschuß von Zucker.

Tabelle 5

Bestimmung des Mindestüberschusses an Alkali, der für die Peptisation von Ferrihydroxyd nötig ist, mit der Mindestmenge von Zucker als Inhibitor

Äquivalente Eisen/l	Mole Zucker/l	Äquivalente NaOH/l	Bemerkungen
A. Eisen und Alkali konstant, Zucker variiert			
0,020	0,075	0,079	während 24 Stunden klar
0,020	0,0625	0,079	desgl.
0,020	0,050	0,079	desgl.
0,020	0,0375	0,079	desgl.
0,020	0,025	0,079	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,020	0,0125	0,079	desgl.
B. Mit Minimalmenge Zucker von A, derselben Menge Eisen, Alkali vermindert			
0,020	0,0375	0,079	während 24 Stunden klar
0,020	0,0375	0,0715	desgl.
0,020	0,0375	0,0635	desgl.
0,020	0,0375	0,0555	desgl.
0,020	0,0375	0,0475	Fällung innerhalb 24 Stunden

Tabelle 6

Bestimmung des Mindestüberschusses an Alkali, der für die Peptisation von Chromhydroxyd nötig ist, mit der Minimalmenge von Zucker als Inhibitor

Äquivalente Chrom/l	Mole Zucker/l	Äquivalente NaOH/l	Bemerkungen
A. Chrom und Alkali konstant, Zucker variiert			
0,0499	0,075	0,0795	während 24 Stunden klar
0,0999	0,0625	0,0795	desgl.
0,0499	0,0501	0,0795	desgl.
0,0499	0,0375	0,0795	desgl.
0,0499	0,0250	0,0795	desgl.
0,0499	0,0125	0,0795	Fällung innerhalb 24 Stunden
B. Mit Minimalmenge Zucker von A, derselben Menge Chrom, Alkali vermindert			
0,0499	0,025	0,0795	während 24 Stunden klar
0,0499	0,025	0,0715	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,0499	0,025	0,0635	desgl.
0,0499	0,025	0,0555	desgl.
0,0499	0,025	0,0475	desgl.

Tabelle 7

Bestimmung des Mindestüberschusses an Alkali, der für die Peptisation von Ferri- und Chromhydroxyd nötig ist, mit Zucker als Inhibitor

Äquivalente Eisen/l	Äquivalente Cr/l	Mole Zucker/l	Äquivalente NaOH/l	Bemerkungen
A. Mit der Summe der Minimalmengen Zucker von Tab. 5 und 6, denselben Mengen Eisen und Chrom wie in Tab. 5 und 6, Alkali variiert				
0,020	0,0499	0,0625	0,1350	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,020	0,0499	0,0625	0,2295	desgl.
0,020	0,0499	0,0625	0,2675	desgl.
0,020	0,0499	0,0625	0,3060	während 24 Stunden klar
0,020	0,0499	0,0525	0,3440	desgl.
B. Mit der Summe des Mindestüberschusses an Alkali aus Tab. 5 und 6, denselben Mengen Eisen und Chrom wie bei A, Zucker variiert				
0,020	0,0499	0,050	0,135	Fällung innerhalb 24 Stunden
0,020	0,0499	0,075	0,135	desgl.
0,020	0,0499	0,100	0,135	desgl.
0,020	0,0499	0,125	0,135	desgl.
0,020	0,0499	0,150	0,135	desgl.
0,020	0,0499	0,175	0,135	desgl.

4. Bestimmung der Stabilität kolloider Lösungen von Eisen- und Chromhydroxyd für sich und in Mischung bei fortschreitender Dialyse nach der Flockungsmethode.

Tab. 8 und 9 zeigen die Stabilität von kolloiden Lösungen von Ferri- bzw. Chromhydroxyd gegenüber verschiedenen Elektrolyten, Tab. 10 die Stabilität einer kolloiden Lösung einer Mischung der zwei Hydroxyde mit den gleichen Mengen der einzelnen Salze wie bei 8 und 9 und zusätzlichen Mengen an Zucker und Ätznatron.

5. Vergleich der Stabilität von Eisen- und Chromhydroxyd für sich und in Mischung miteinander gegenüber Magnesiumsulfat.

Tab. 11 zeigt, daß die Menge Magnesiumsulfat, die für die augenblickliche Fällung der kolloiden Lösung einer Mischung von Ferri- und Chromhydroxyd erforderlich ist, viel größer ist als die, die für die kolloiden Lösungen der einzelnen Hydroxyde nötig ist.

Tabelle 8

Stabilität einer kolloiden Lösung von Ferrihydroxyd
Totalvolumen der Lösung: 1,5 l mit 0,008 Äquivalenten Eisen/l, 0,050 Molen Zucker/l, 0,500 Äquivalenten NaOH/l

Zeit in Stunden	Menge des koagulierenden Agens in Äquivalenten je l kolloider Lösung: Natriumsulfat	Magnesiumsulfat · 10^2	Aluminiumsulfat · 10^2
4	Keine Koagula-	1,50	0,870
8	lation selbst mit	0,85	0,450
12	beträchtlichen	0,70	0,300
	Mengen d. Salzes		
24	0,030	0,25	0,099
28	0,020	0,15	0,063
32*)	0,0125	0,13	0,049
36	0,0075	0,08	0,030
48		Ausflockung	

Tabelle 9

Stabilität einer kolloiden Lösung von Chromhydroxyd
Totalvolumen der Lösung: 1,5 l mit 0,020 Äquivalenten Chrom/l, 0,050 Molen Zucker/l, 0,500 Äquivalenten NaOH/l

Zeit in Stunden	Menge des koagulierenden Agens in Äquivalenten je l kolloider Lösung: Natriumsulfat	Magnesiumsulfat · 10^2	Aluminiumsulfat · 10^2
4	Keine Koagulation selbst mit		0,990
8	beträchtlichen Mengen des		0,750
12	Salzes		0,490
24			0,200
28			0,150
32*)			0,100
48	0,040	0,40	0,020
52	0,015	0,20	0,017
56	0,005	0,05	0,008
60		Ausflockung	

Tabelle 10

Stabilität einer kolloiden Lösung einer Mischung von Eisen- und Chromhydroxyd

Totalvolumen der Lösung: 1,5 l mit 0,008 Äquivalenten Eisen/l, 0,020 Äquivalenten Chrom/l, 0,100 Molen Zucker/l und 1,000 Äquivalenten NaOH/l

Zeit in Stunden	Menge des koagulierenden Agens in Äquivalenten je l kolloider Lösung: Natriumsulfat	Magnesiumsulfat · 10^2	Aluminiumsulfat · 10^2
4		0,55	2,25
8		0,47	1,62
12		0,42	1,11
24		0,42	0,75
28	Keine Koagula-	0,42	0,50
32	tion selbst mit	0,42	0,42
36	beträchtlichen	0,42	0,35
48	Mengen des	0,40	0,23
52	Elektrolyten	0,37	0,19
56*)		0,35	0,15
60		0,32	0,12
72		0,20	0,06
76	1,000	0,10	0,05
80	0,050	0,08	0,03
84	0,015	0,04	0,02
96		Ausflockung	

*) Hier ist im äußeren Wasser kein Alkali mehr nachzuweisen.

Tabelle 11

Lösung Nr.	Äquivalente Eisen/l	Äquivalente Chrom/l	Mole Zucker/l	Äquivalente NaOH/l	Äquival. Magnes.-Sulfat je l kolloider Lösung
I	0,020		0,050	0,266	0,018
II		0,050	0,050	0,266	0,225
III	0,020	0,050	0,100	0,532	0,350

Menge Magnesiumsulfat je l kolloiden Ferrihydroxyds + Menge Magnesiumsulfat je l kolloiden Chromhydroxyds = 0,018 + 0,225 = 0,243 Äquivalente.

Menge Magnesiumsulfat je l der gemischten Hydroxyde = 0,350 Äquivalente.

Diskussion

Bei der Diskussion der eben beschriebenen experimentellen Resultate müssen zwei Seiten des kolloiden Verhaltens in Rechnung gezogen werden, nämlich 1. die Peptisation der Hydroxyde von Eisen und Chrom und 2. die Möglichkeit der Bildung eines Komplexes, wenn die Hydroxyde in Mischung peptisiert werden.

1. Die Peptisation der Metallhydroxyde kann im allgemeinen nur erreicht werden, wenn ein Überschuß an Alkali zugegen ist. Wenn die Menge des zugefügten Alkali der Konzentration des Metallsalzes äquivalent ist, ist Peptisation nicht immer möglich, auch nicht in Gegenwart eines sehr großen Überschusses des inhibierenden Agens. Ähnliche Beobachtungen wurden berichtet von Mehrotra (4), Sen (5), Nabar, Patel und Desai (7) und anderen Bearbeitern.

Die andere wichtige Beobachtung ist die Feststellung des Einflusses von wachsender Konzentration von Ätznatron auf die für die Peptisation nötige Menge des Nichtelektrolyten. Wenn die Menge Alkali vergrößert wird, kann man normalerweise mit einem Anstieg der Menge an Zucker rechnen, aber wir haben gefunden, daß bei steigender Konzentration des Alkali die Zukkermenge bis zu einem bestimmten Wert abfällt. Das ist aus Tab. 1 zu ersehen. Ähnliche Beobachtungen wurden von Mehrotra (4), Sen (5), Patel und Desai (6) und anderen Untersuchern mitgeteilt, und jeder von ihnen hat eine Theorie entwickelt, um dieses Verhalten zu erklären. Die plausibelste Hypothese stammt von Patel und Desai (6), die feststellten, daß, je größer die Mengen an Alkali sind, desto größer ihr stabilisierender Einfluß auf das Kolloid ist, oder in anderen Worten, daß größere Hydroxylionen-Konzentration die Stabilität des gebildeten Kolloids vergrößert und

damit die für eine Inhibitor-Wirkung erforderliche Menge des Nichtelektrolyten abnimmt.

Was auch immer die Erklärung sein mag, so steht fest, daß die Nichtelektrolyte nicht im üblichen Sinne des Wortes als peptisierende Agentien wirken, und daß man die Hydroxylionen als das wirkliche peptisierende Agens bei dem Prozeß der Verhinderung der Ausfällung der Hydroxyde zu betrachten hat. Diese Auffassung wird durch die Tatsache unterstützt, daß alle auf diesem Wege gebildeten Kolloide eine negative Ladung haben, die nur von der Adsorption von Hydroxylionen auf den äußeren Schichten des feinverteilten gefällten Hydroxydes herrühren kann. Wahrscheinlich werden die molekulardispers gebildeten Hydroxyde durch die gleichzeitige Adsorption sowohl von Nichtelektrolyten als auch von Hydroxylionen nicht ausgefällt.

Aus den Tab. 8, 9 und 10 ist zu ersehen, daß die Stabilität der Kolloide mit fortschreitender Dialyse allmählich abnimmt. Während der Dialyse nimmt die Konzentration sowohl von Zucker als auch von Ätznatron im Kolloid infolge ihrer Wanderung in die äußere Flüssigkeit stetig ab, und nach einer gewissen Zeit läßt sich kein Ätznatron mehr in der äußeren Flüssigkeit nachweisen. Gerade auf dieser Stufe zeigt das Kolloid eine gewisse Stabilität und bei Zugabe eines Tropfens von Phenolphthalein eine deutliche Anwesenheit von starkem Alkali. Dies deutet darauf hin, daß die adsorbierten Hydroxylionen nicht sehr leicht durch Diffusion entfernt werden können, und nur nach lange fortgesetzter Dialyse brechen die Kolloide zusammen. Diese Beobachtungen stützen die Hypothese, daß die Adsorption von Hydroxylionen verantwortlich ist für die Stabilität des Kolloids und sein Verhalten in Gegenwart von steigenden Mengen Alkali.

2. Es ist sehr interessant, daß die kolloide Lösung, die aus einer Mischung der Hydroxyde von Eisen und Chrom gebildet wird, sich anders verhält als eine solche aus den einzelnen Hydroxyden. Dies geht aus den folgenden Beobachtungen hervor.

Aus den experimentellen Resultaten der Tab. 2 und 4 kann man sehen, daß Ferrohydroxyd in Gegenwart von Glyzerin nicht peptisiert werden kann, dagegen kann es in ziemlich hohen Konzentrationen in kolloidem Zustand gehalten werden, sobald es in Mischung mit Chromhydroxyd vorliegt. Der Minimalüberschuß an Alkali, der für die Peptisation einer Mischung der Hydroxyde erforderlich ist, ist viel größer als die Summe der Alkalimengen, die für die Peptisation der einzelnen Hydroxyde nötig sind (Tabellen 5, 6 und 7). Während kolloide Lösungen von Ferrohydroxyd nicht stabil sind und das zweiwertige Eisen durch die Luft zum dreiwertigen oxydiert wird, sind kolloide Lösungen einer Mischung von Ferrohydroxyd und Chromhydroxyd eine beträchtliche Zeitlang beständig. Wenn kolloide Lösungen der einzelnen Hydroxyde und der Mischungen dieser Hydroxyde fortschreitender Dialyse unterworfen wurden, bis sich kein Alkali mehr in der äußeren Flüssigkeit nachweisen ließ, konnten wir beobachten, daß die kolloide Lösung der gemischten Hydroxyde viel länger stabil bleibt als die kolloiden Lösungen der einzelnen Hydroxyde (Tab. 8, 9 und 10). Ebenso zeigen die kolloiden Lösungen der gemischten Hydroxyde größere Stabilität gegenüber koagulierenden Agentien als die Lösungen der einzelnen Hydroxyde (Tab. 8, 9, 10 und 11). Weiter kann festgestellt werden, daß die kolloide Lösung einer Mischung von Ferri- und Chromhydroxyden sogar beim Sieden für eine ziemlich lange Zeit stabil bleibt, während eine solche von Ferrihydroxyd dabei koaguliert wird.

Alle diese eben mitgeteilten Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß die kolloiden Hydroxyde, wenn sie in Mischung peptisiert werden, nicht mehr als getrennte Individuen vorliegen. Das gänzlich verschiedene Verhalten des gemischten Kolloids gegenüber dem der kolloiden Lösungen der einzelnen Hydroxyde deutet die Möglichkeit der Bildung eines Komplexes an.

Zusammenfassung

1. Für die Peptisation eines Metallhydroxydes muß der Nichtelektrolyt in genügenden Mengen zu der Salzlösung vor der Zugabe von Ätznatron zugesetzt werden. Ferner ist ein Überschuß an Alkali über die Menge, die theoretisch für die Ausfällung der Hydroxyde erforderlich ist, nötig, damit eine kolloide Lösung resultiert.

2. Wenn die Konzentration des Natriumhydroxyds fortschreitend vergrößert wird, sinkt die Minimalmenge an Nichtelektrolyt, die erforderlich ist, um eine gegebene Menge von Ferrihydroxyd zu peptisieren, allmählich bis auf einen konstanten Wert ab.

3. Glyzerin ist als peptisierendes Agens für Ferrohydroxyd unwirksam, aber kann Chromhydroxyd bis zu beträchtlich hohen Konzentrationen peptisieren. Ferrohydroxyd jedoch wird durch Glyzerin stark peptisiert, wenn auch Chromhydroxyd in der Lösung vorliegt.

4. Die Minimalmengen an Ätznatron und Zucker, die zur Peptisation gegebener Mengen von Ferri- und Chromhydroxyd erforderlich sind, wurden bestimmt. Es wurde gefunden, daß die Menge Alkali, die zur Peptisation der zwei Hydroxyde nötig ist, viel größer ist als die Summe der für die einzelnen Hydroxyde nötigen Mengen.

5. Bei fortschreitender Dialyse erwies sich die Stabilität der gemischten kolloiden Hydroxyde, die nach der in 4. erwähnten Methode hergestellt waren, als viel größer als die der einzelnen kolloiden Hydroxyde.

6. Die verschiedenen Beobachtungen deuten die Möglichkeit einer Komplexbildung an, wenn die zwei Hydroxyde in Mischung peptisiert werden.

Literatur

1) Graham, J. Amer. Chem. Soc. **15**, 253 (1862).
2) Chatterji und Dhar, Chem. News **121**, 253 (1920).
3) Sen und Dhar, Kolloid-Z. **33**, 193 (1923).
4) Mehrotra und Sen, Quart. J. Indian Chem. Soc. **4**, 117 (1927).
5) Sen, ibid. **4**, 131 (1927).
6) Patel und Desai, J. Indian Chem. Soc. **7**, 161 (1930).
7) Nabar, Patel und Desai, Kolloid-Z. **57**, 173 (1931).
8) Nabar und Daruwalla, Indian Patent Nr. 37 446 (1947).

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Die plastische Sichtbarmachung von Ultraschallfeldern durch Erniedrigung der Grenzflächenenergie

Von H. H. Rust und H. Drubba

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1952)

Bei genügend großer Ultraschalleistung kommt es bekanntlich an der Phasengrenze flüssig-gasförmig infolge des Schallstrahlungsdruckes in Richtung des Wellenvektors zu der bekannten Erscheinung des Ultraschallsprudels, d. h. es wird durch den Ultraschall die Bildungsenergie für neue Oberfläche aufgebracht. Wird an Stelle der flüssig - gasförmigen Phasengrenze, die grenzflächenenergiemäßig nur wenig abgesättigt ist, eine solche mit verringerter freier Grenzflächenenergie geschaffen, so ist für die Bildung neuer Oberfläche der ersten Phase ein höherer Strahlungsdruck (und damit Ultraschalleistung) erforderlich. Die Differenz zwischen den freien Grenzflächenenergien muß durch diesen zusätzlichen Strahlungsdruck ausgeglichen werden*).

Bei einem Strahlungsdruck, der nicht zur Bildung neuer Wasseroberfläche ausreicht, tritt der in Abb. 1 wiedergegebene Effekt in Erscheinung. Es bilden sich stehende Wellen aus, wobei auf Grund der unterschiedlichen Intensitätsverteilung im Hauptmaximum der Strahlung und damit infolge unterschiedlichen Strahlungsdruckes eine treppenförmige Ausbildung der Grenzfläche eintritt. Entlang der Symmetrieachse der Strahlung (Wellenvektor) herrscht die größte Intensität, so daß an deren Schnittstelle mit der Grenzfläche die höchste Erhebung zustande kommt. Wenig außerhalb der Symmetrieachse ist die Intensität etwas geringer, ihr Strahlungsdruck reicht nur noch zur Ausbildung einer stehenden Welle aus, die um eine halbe Wellenlänge vermindert ist. Noch weiter außerhalb der Achse herrscht entsprechend geringere Intensität, so daß der Strahlungsdruck nur zur Bildung einer stehenden Welle genügt, die wiederum um eine halbe Wellenlänge verringert ist. So bilden sich in Richtung der Radiusvektoren, deren Ursprung die Symmetrieachse des Hauptmaximums ist, stehende Wellen aus, deren Knotenzahl abnimmt. Sie bedingen die den Strahlungsvektor rotationssymmetrisch umgebende Treppenstruktur.

Die Abb. 1 wurde mit Hilfe des Fernfeldes der Strahlung eines Quarz-Ultraschallgebers von 30 mm Durchmesser und

*) Mit Hilfe von Blattaluminiumteilchen (Aluminiumbronze, bei der die Oberflächenenergie der oberflächlichen Aluminiumoxydschicht mit 2300 erg/cm² [1] bezw. bei Stearinüberzug dessen Oberflächenenergie wirksam ist) als zweite Phase gelingt es, eine Grenzfläche Wasser—Aluminiumteilchen zu schaffen, die eine verringerte Energie gegenüber der Grenze Wasser—Luft aufweist und ausgezeichnet beobachtbar ist. Die Verwirklichung einer solchen Grenzfläche wird in einfacher Weise dadurch bewirkt, daß die Wasseroberfläche mit Blattaluminiumteilchen (Aluminiumbronze) bestreut wird. Die freie Oberflächenenergie des Wassers trachtet, die Teilchen sofort zu einer homogenen Schicht, die eine möglichst große Oberfläche bildet, zu ordnen; dieser Sachverhalt deutet schon an, daß es zu einer Verminderung der Grenzflächenenergie kommt. Der beschriebene Versuch gelingt nur mit Flüssigkeiten hoher freier Oberflächenenergie, wie sie z. B. bei Wasser und Glyzerin vorhanden ist; in Mineralöl und anderen Flüssigkeiten sedimentieren die Aluminiumteilchen.

Der Firma Gloria-Bronzefarben-Werke Friedrich Simmel & Co danken wir an dieser Stelle für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Muster.

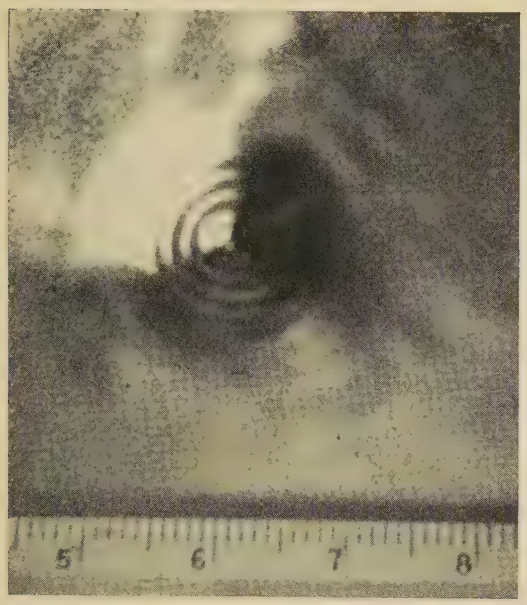

Abb. 1 Am Orte des Ultraschallsprudels durch den Strahlungsdruck bedingte treppenförmige Ausbildung einer Wasseroberfläche, deren freie Oberflächenenergie durch Bestreuen mit Aluminiumteilchen verringert ist (Fernfeld)

570 kHz Eigenfrequenz bei einer Gesamtleistung von ca. 30 Watt und einem Abstand von 15 cm zwischen Quarzoberfläche und Grenzfläche gewonnen. — Abb. 2 zeigt die Durchtrittsstelle des Wellenvektors durch die Grenzschicht bei kleinem Abstand (3 cm) zwischen Quarzoberfläche und Grenzfläche; man erkennt deutlich die dem Nahfeld charakteristischen Interferenzen. — Wird der Ultraschallgeber derart in einen Wassertrog gebracht, daß der Wellenvektor einen Winkel von etwa 10 Grad mit der Grenzfläche bildet, so zeichnet sich auf

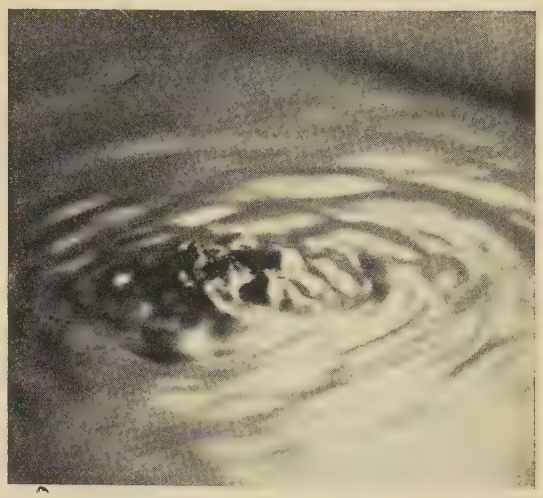

Abb. 2 Nahfeld bei Grenzflächenenergieverminderung

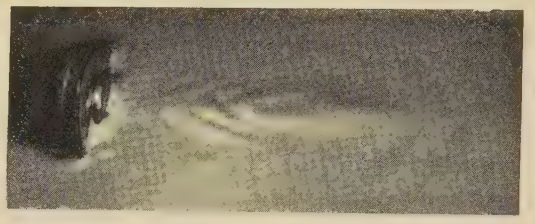

Abb. 3 Plastische Abzeichnung des Gesamtstrahlungsfeldes bei verminderter Grenzflächenenergie. Maßstab 1:3,3

der Grenzfläche das gesamte Strahlungsfeld plastisch ab, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Die λ-Platte des Ultraschallgebers*) ist dabei nicht völlig untergetaucht. Es ist sehr schön das Nahfeld mit anschließendem Hauptmaximum und den Nebenmaxima zu erkennen. Mit Hilfe des angegebenen Maßstabs kann die Ausdehnung des Feldes abgeschätzt werden. Die auf der Abbildung rechts sichtbaren, gegenläufigen Wellen sind Kapillarwellen, die durch unvermeidbare Erschütterungen und die im Ultraschallfeld vorhandene gerichtete Strömung verursacht werden.

Zum Schluß möchten wir dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Raether für die Bereitstellung von Institutsmitteln unseren verbindlichen Dank aussprechen.

Literatur

1] Auerbach, R., Kolloid-Z. 113, 97 (1949).

*) Ultraschallgeber für therapeutische Zwecke. Quarzdurchmesser 30 mm, Eigenfrequenz 570 kHz, Gesamtleistung 15 Watt.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus der Medizinischen Klinik und Poliklinik Tübingen (Direktor: Prof. Dr. H Bennhold)

Azorubinverdrängung von Serumalbumin

Von Hans Ott und Ekkehard Kallee)*

(Eingegangen am 9. April 1952)

Die Wechselwirkung zwischen Serumalbumin und anderen ins Blut gelangten Stoffen ist die Voraussetzung für die Vehikelfunktion der Serumalbumine (Bennhold). Da die Adsorption an das Serumalbumin dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, ergeben sich Assoziationskonstanten, die ein Maß für die Bindung darstellen. Die Größe der Konstanten ist für das Transportschicksal einer in den Körper verbrachten Substanz verantwortlich (Bennhold, Ott und Wiech).

Wie an anderer Stelle ausgeführt wurde (Bennhold, Ott und Kallee), wird die Azorubinbindung an Serumalbumin mindestens durch 2 Assoziationskonstanten beschrieben. Die lockere Bindung bei einem hohen Azorubingehalt des Serums kann durch Dialysierexperimente gemessen werden. Zur Untersuchung der festen Bindung läßt man über eine anionotrope Al_2O_3-Säule von 1 Gramm 2,5 cm³ mit Azorubin S gefärbtes Serum fließen (Methode bei Westphal, Gedigk und Meyer). Das Al_2O_3 hält den im Gleichgewicht locker haftenden Farbstoff in einer schmalen, ringförmigen Zone fest, während das fest an das Serumalbumin gebundene — undialysable — Azorubin mit dem Serum die Chromatographiesäule passiert. Durch hohe Azorubinzusätze (bei Normalserum nicht unter 300 mg%) wird die praktisch maximale Sättigung der festen Bindungsplätze erreicht.

Diese feste Bindung, deren Lösung in vivo eine wesentliche Aufgabe der Leber zu sein scheint, läßt sich in vitro durch Verdrängungsexperimente weiter studieren. Es zeigt sich, daß die feste adsorptive Bindung niederer Azorubinkonzentrationen an Serumalbumin reversibel ist. (Neuere Untersuchungen haben das bestätigt (Kallee)). Wird Azorubin (A) von Albumin (E) durch eine Substanz (B) verdrängt, dann ist

$$AE + B \rightleftharpoons BE + A$$

und damit

$$\frac{[A]\cdot[BE]}{[B]\cdot[AE]} = K$$

Geht man von einem mit A gesättigten Albumin [AE] der Konzentration a_g aus und wird der Bruchteil β in [BE] umgewandelt, so hat man nach Gleichgewichtseinstellung $[AE] = a_g(1-\beta)$ und $[BE] = a_g\cdot\beta$. Bezeichnet man die zugesetzten Konzentrationen von B mit b_o, dann ist im Gleichgewicht $[B] = b_o - a_g\cdot\beta$ und $[A] = a_g\cdot\beta$, so daß

$$\frac{\beta^2}{(1-\beta)\left(\frac{b_o}{a_g}-\beta\right)} = K$$

wird.

In der Tabelle sind die Gleichgewichtskonstanten für einige verdrängende Stoffe angeführt. Außerdem wurden Harnstoff, Taurin, Saponin und Cristafolin untersucht, wobei keine Verdrängung feststellbar war. Es war von vornherein zu erwarten, daß die im Blutserummilieu bestimmten Konstanten eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Sie hat ihren Grund darin, daß nicht mit Aktivitäten gerechnet werden kann und daß eine ideale Absättigung des Albumins mit Azorubin nicht durchgeführt wurde. Wir haben die gleichmäßigen Azorubinkonzentrationen in den Verdrängungsansätzen so gewählt, wie sie sich im Filtrat nach alleinigem Zusatz von 150—200 mg% zu 4:5 verdünntem Humanserum ergaben. Bei einer solchen Ausgangs-

Tabelle

Die Konstanten im Verdrängungsgleichgewicht zwischen Azorubin und anderen Stoffen am Serumalbumin als Maß der Bindung an die Albumine

Verdrängende Substanz (B)	Albumingehalt im 4:5 verd. Serum in Millimol	B Mol/Mol Albumin	Azorubingehalt im Filtrat Mol/Mol Albumin	K
β-Naphtoldisulfosaures-Na (Bayer)	0,416	0	3,77	
		4,81	2,64	0,13
		9,62	2,02	0,12
		14,43	1,71	0,20
		18,05	1,48	0,22
Sulfanilamidothiazol-Na (Cibazol)	0,416	0	3,77	
		4,42	3,51	0,005
		8,84	3,39	0,005
		13,26	3,18	0,009
		16,56	2,91	0,016
Irgapyrin (Geigy)*)	0,465	0	3,65	
		3,43	1,79	1,2
		5,15	1,31	1,5
		6,87	0,82	2,5
		8,58	0,71	2,2
		10,30	0,49	2,9
		12,88	0,39	2,8
3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butylpyrazolidin-Na (Butazolidin-Na Geigy)	0,465	0	3,65	
		3,43	2,02	0,7
		5,15	1,50	1,0
		6,87	1,04	1,5
		8,58	0,85	1,6
		10,30	0,67	1,7
		12,88	0,53	1,8
Naphthionsaures Na (Schering)	0,358	0	2,67	
		4,58	1,09	0,8
		9,06	0,44	1,6
		13,74	0,21	2,5
		18,12	0,10	4,3
1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-pyrazolon (Pyramidon)	0,358	0	2,67	
		4,17	2,59	0,001
		8,34	2,40	0,004
		12,51	2,37	0,003
		16,68	2,14	0,008
Diisobutyl-naphtalin-sulfosaures Na (Nekal BX Bayer)	0,387	0	2,74	
		3,32	2,07	0,084
		5,14	1,42	0,32
		10,28	0,65	0,82
		15,38	0,37	1,17

*) Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

*) wäßrige Lösung von 15% Butazolidin-Na un 15% Pyramidon, berechnet auf Butazolidin-Na.

Azorubinkonzentration wird noch ein geringer Teil des festhaftenden Azorubins durch die aktive Oxydsäule abgehängt.

Der überraschende Befund, daß sich durch Chromatographie über eine anionotrope Al_2O_3-Säule die feste Bindung an das Serumalbumin im gewöhnlichen Serum durch Verdrängungsgleichgewichte studieren läßt, stellt einen neuen methodischen Beitrag zur Untersuchung dieser festen Bindung dar. Sie läßt sich durch das Massenwirkungsgesetz erklären; es scheint ihr eine besondere biologische Bedeutung zuzukommen. Die ermittelten Konstanten des Verdrängungsgleichgewichts können nur zur relativen Bestimmung der Bindungsfestigkeit im Vergleich zu Azorubin benützt werden.

Literatur

Bennhold, H., Kylin, E., Rucznyak, St., Die Eiweißkörper des Blutplasmas (Dresden 1938).

Bennhold, H., Ott, H. und Wiech M., Dtsch. Med. Wschr. **75**, 11 (1950).

Bennhold, H., H. Ott und E. Kallee, Hoppe-Seyler **287**, 185 (1951).

Kallee, E. Hoppe-Seyler 1952 (im Druck).

Westphal, U., P. Gedigk und F. Meyer, Hoppe-Seyler **285**, 36 (1950).

Tagungsberichte

Bericht über die Stärketagung 1952 in Detmold

Von H. Rüggeberg (Düsseldorf)

(Eingegangen am 9, April 1952)

Unter Teilnahme von 180 Besuchern, davon 60 aus dem Ausland, fand vom 25.—27. 3. 52 die diesjährige Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. in Detmold statt.

Nach Begrüßungsworten des Präsidenten der Arbeitsgemeinschaft, Dir. J. Busch-Salzuflen, und des Vorsitzenden des Stärkefachverbandes, Präs. G. Deiters-Ibbenbüren, eröffnete M. Ulmann-Potsdam-Rehbrücke die Reihe der Fachvorträge. Sein Referat: „Zur Frage der Stärkechromatographie" entsprach inhaltlich der in dieser Zeitschrift (Bd. **123**, 105 (1951)) veröffentlichten Arbeit.

H. Rüggeberg-Düsseldorf sprach über die Zusammensetzung von Röstdextrinen. Viele Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß während der Röstung Reversionsreaktionen stattfinden unter Beteiligung freier alkoholischer und glukosidischer Hydroxylgruppen. Mit der Bargerschen Molekulargewichtsbestimmung zeigten die Dextrinnitrate in Essigester je nach Viskosität und Röstbedingungen Polymerisationsgrade zwischen 11 und 32 Glukoseinheiten. Bei der fraktionierten Alkoholfällung von Dextrinlösungen erhält man Fällungskurven mit einem vom Abbaugrad abhängigen Maximum. Gealterte Lösungen dagegen zeigen ein Fällungsmaximum bei weit geringeren Alkoholkonzentrationen. Bei zunehmender Konzentration nimmt die Gesamtmenge an ausgefallener Substanz zunächst wieder ab, ehe die Fällungskurve in die für frische Dextrinlösungen normale Kurve einmündet. Diese Erscheinung wird auf lockere Molekülaggregate zurückgeführt, die durch wenig Alkohol oder geringes Erwärmen wieder gespalten werden.

Die bei der Säurehydrolyse von Stärke entstehenden Dextrine untersuchte E. Lindemann-Detmold. Es wird vermutet, daß die durchschnittliche Molekülgröße dieser Dextrine das Klebrigwerden von mit Stärkesirup hergestellten Bonbons beeinflußt. Mit Hilfe der Färbung, die sich bei der Behandlung mit Natronlauge ergibt, gelang es, in Verbindung mit an sich bekannten Zucker-Bestimmungsmethoden Aussagen über ihre Durchschnittsgröße zu machen. Auf diese Weise konnten Unterschiede innerhalb von Sirupen erfaßt werden, die sich nach bisherigen analytischen Methoden voneinander nicht unterschieden. H. Dörner-Detmold verglich die einfache Methode der SO_2-Bestimmung durch direkte Titration unter verschiedenen Bedingungen mit der genaueren Destillationsmethode und leitete daraus ab, daß der SO_2-Bestimmung in Sirupen durch direkte Titration eine $^1/_4$-stündliche Laugeneinwirkung vorausgehen muß, um die Zucker-Sulfitverbindungen zu spalten.

K. Slevogt-Wessobrunn erläuterte die Wasserbestimmung mit Hilfe der DK-Methode und betonte, daß ihre direkte Verwendung eine hohe Gleichmäßigkeit des Materials voraussetzt. Man kann aber auch das Material mit einer Glyzerin-Dioxan-Mischung extrahieren und in dieser Mischung eine dielektrische Wasserbestimmung vornehmen. Hierbei benötigt man dann nur eine Eichkurve für alle Substanzen. Durch Extraktion bei verschiedenen Temperaturen bekommt man verschiedene Wassergehalte. Diese Tatsache vermag einen gewissen Aufschluß über die verschiedenen Bindungsarten des Wassers zu vermitteln. L. Dostal-Detmold berichtete über Versuche, die Gelfestigkeit eines Stärkekleisters mit Hilfe eines neu entwickelten Gelographen zu bestimmen. Hierbei drückt ein Stempel auf einen unter konstanten Bedingungen hergestellten Stärkepudding; die verformende Kraft wird aufgezeichnet und der Augenblick des Durchbruches des Stempels festgehalten. Es treten innerhalb der einzelnen Stärkearten erhebliche Unterschiede in der Gelfestigkeit auf.

E. Lindemann-Detmold gab einen Überblick über die Viskosität von handelsüblichen Stärken der letzten zwei Jahre, wie sie im Brabender-Viskographen ermittelt wurde. Besonders bei den Kartoffelstärken treten hinsichtlich des Viskositätsmaximums erhebliche Schwankungen auf. Die gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse empfiehlt diese Methode zur Ergiebigkeitsbestimmung von Stärken. Es wird vorgeschlagen, als Ergiebigkeit den Konzentrationsunterschied in Prozent zu bezeichnen, der bei Erreichen einer festgelegten Durchschnittsviskosität zwischen dem Untersuchungsmuster und einer als Standard festgelegten Durchschnittsstärke besteht. Nach dieser Festlegung schwankte die Ergiebigkeit von Kartoffelstärken in den letzten 2 Jahren zwischen 70 und 130%, wenn in destilliertem Wasser verkleistert wurde. Mit Leitungswasser wurden die Unterschiede wesentlich reduziert.

Über Beobachtungen und Erfahrungen in der amerikanischen Stärkeindustrie berichtete P. Pelshenke-Detmold auf Grund einer mehrmonatigen Amerikareise. Die Besonderheiten in der amerikanischen Stärkeindustrie lagen einmal in der Einheitlichkeit des Rohstoffes — es wird fast ausschließlich Mais verarbeitet —, zum zweiten in der Größenordnung der Kapazitäten.

Zwei Drittel der Gesamterzeugung an Stärke wird auf Derivate, besonders Sirup und Dextrose, verarbeitet, die infolge der Lebensmittelgesetzgebung in weit größerem Umfang eingesetzt werden können als bei uns. Eine weitere Stütze der Rentabilität bildet eine hochwertige Abfallverwertung als Mischfutter. Auch in der amerikanischen Stärkeindustrie wird 1% des Umsatzes für die Forschung ausgegeben. Der Vortragende gab viele interessante technische Einzelheiten bekannt und machte auf einige neuartige Stärkeprodukte aufmerksam, u. a. auf Amylosefilme sowie auf eine „Schwammstärke", die durch langsames Einfrieren von 5%igen Stärkekleistern hergestellt wird. Sie kann große Mengen Wasser reversibel aufnehmen und mit vielen Substanzen, wie Lebensmitteln und Pharmazeutika, gefüllt werden.

Der Qualitätsbewertung von Stärkeerzeugnissen waren 2 Vorträge gewidmet. H. Wegner-Berlin beschrieb u. a. ein neues Leukometer zur Messung des Weißgehaltes von Stärken. Mit Hilfe dieses Gerätes konnten Unterschiede zwischen den einzelnen Stärkequalitäten festgestellt werden. E. Lindemann-Detmold schlug eine Qualitätsbewertung nach einem Punktsystem vor, das zumindest bei Speisestärken eine einzige Gütezahl an die Stelle vieler Einzelangaben setzt. Er erhofft sich hiervon eine vereinfachte Behandlung von Qualitätsfragen zwischen Hersteller, Händler und Verbraucher.

Ein weiterer Teil der Tagung galt der Verwertung von Stärke sowie den bei der Herstellung anfallenden Nebenprodukten.

K. Weigner-Stolberg erläuterte die Verwendung des Maisquellwassers in der Penicillinindustrie, das die Penicillinbildung besonders stimuliert. Die hierfür verantwortlichen Faktoren sind noch nicht mit Sicherheit erkannt. Außer den Vitaminen der B-Gruppe dürften ein gewisser Eisengehalt sowie lösliche Phosphate fördernd auf die Penicillinbildung wirken. Der Einsatz von Maisquellwasser wird als eine der wichtigsten Erfindungen nach der Entdeckung der Penicillinbildner selbst erachtet.

R. Schrepfer-Neu-Ulm berichtete über Versuche, auch das Kartoffelfruchtwasser, mit dem immerhin 25% der Kartoffel-Trockensubstanz verloren gehen, nutzbar zu machen. Neben einer Verregnung oder Verrieslung, die jedoch durch hohe Anlagekosten belastet ist, kommt eine direkte Gewinnung der Eiweißkörper durch Verdampfen oder Koagulation in Betracht. Besonders das letztere Verfahren wurde vom Vortragenden bis zur technischen Einsatzfähigkeit entwickelt. Nach der Hitzekoagulation ließen sich 90% des koagulierbaren Eiweißes, das sind 40% des Gesamteiweißes, gewinnen.

R. Köhler-Düsseldorf behandelte den Einsatz von Stärkeprodukten auf dem Klebstoffgebiet. Stärke dient heute sowohl bei der Holzverleimung mit Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Harzen als auch bei wasserfesten Papierverleimungen mit Polyvinylacetaten als Streckungsmittel. Sie verleiht den Harzen Geschmeidigkeit. Auf anderen Gebieten, wie der Tapetenklebung und bei Malerleimen, ist die Stärke heute von den wasserlöslichen Zellulosederivaten weitgehend verdrängt. Für Kartonagenklebungen und auf Verpakkungsmaschinen behaupten dagegen Dextrinleime ihren Platz. Neue Entwicklungen auf dem Klebstoffsektor werden sich vor allem mit den wachsigen Stärkearten sowie mit polymerisierbaren Stärkederivaten, z. B. Allylstärke, beschäftigen müssen.

H. Schade-Oldenburg behandelte die lebensmittelrechtliche Lage bei der Verwendung von Stärke und Stärkesirup zur Speiseeisherstellung. Die alten Bestimmungen lassen einen Zusatz von Stärkesirup bei uns generell noch nicht zu. Das in Vorbereitung befindliche Speiseeisgesetz wird jedoch einige Änderungen bringen, so daß sich die Siruphersteller bereits auf die Anforderungen der Speiseeisherstellen einstellen sollten. Der 3. Tag der Tagung war der Technik gewidmet. In mehreren Vorträgen wurden Energie- und Abwasserfragen, elektrolytischer Stärkeabbau sowie einige Neuentwicklungen auf apparativem Gebiet behandelt.

Bücherbesprechungen

Colloidal Dispersions (Kolloide Dispersionen). Von E. K. Fischer-New York. 387 Seiten und mehrere Abb. (New York 1950, Verlag John Wiley u. Sons, Inc.,) Preis: 7.50 Dollar.

Die Monographie ist geschrieben als Führer durch Theorie und Praxis fester Dispersionen in flüssigen Medien, als Ergänzung zu bereits bekannten Monographien über Oberflächen- und Kolloidchemie.

Es ist eine erfreuliche Tatsache, daß im amerikanischen Schrifttum bereits verschiedene Literaturschöpfungen dem in Kolloidchemie und Kolloidphysik interessierten Fachkollegen zur Verfügung stehen, die leider bei uns in Deutschland fehlen, obwohl die Entwicklung gerade dieses Wissenschaftszweiges von Deutschland bis zu Beginn des letzten Krieges wesentlich beeinflußt und gefördert wurde. Dieser Mangel steht nicht zuletzt damit in Zusammenhang, daß im Gegensatz zu den Vereinigten Staaten in Deutschland seit Kriegsende weder Forschungs- noch Lehrmöglichkeiten für Kolloidchemie an deutschen Hochschulen bestehen — eine Tatsache, die im Interesse der Ausweitung deutscher Wissenschaft und Forschung nur bedauert werden kann.

Das Werk von Fischer beschränkt sich im wesentlichen auf eine einführende Behandlung einiger Eigenschaften der fest-flüssigen Grenzfläche, des Zustandes der dispersen festen Stoffe, einiger rheologischer Eigenschaften von Dispersionen sowie der mechanischen Dispergierung mit Hilfe verschiedener Mühlenvorrichtungen. Wenn auch das angeführte Schrifttum fast ausschließlich amerikanische Originalarbeiten berücksichtigt, so ist das Buch dennoch dem interessierten Forscher und Praktiker zur Allgemeinorientierung zu empfehlen.

H. Erbring (Köln)

Adsorption and Chromatography (Adsorption und Chromatographie); Band V der Serie „Technique of Organic Chemistry". Von H. G. Cassidy, herausgegeben von A. Weissgerber;-New York. 360 Seiten. (New York 1951, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. 7 Dollar.

Dieses Buch wendet sich in erster Linie an den organischen Chemiker. Es will ihn in das für ihn etwas abseits liegende Arbeitsgebiet Adsorption und Chromatographie einführen, theoretisch und experimentell, um beiden Trennungsmethoden entsprechend ihrem Leistungsvermögen einen gesicherten Platz auch im organisch-chemischen Laboratorium zu vermitteln. Der Physikochemiker weiß seit längerem, daß beide Methoden Erhebliches leisten, ja, daß sie in mancherlei Hinsicht den in der organischen Chemie sonst gebräuchlichen Methoden wie Kristallisation, Destillation, Ex-

traktion, Sublimation u. a. überlegen sind. Die Trennungsart verläuft für den Stoff sehr schonend. Außerdem gelingt es, Stoffe, die chemisch sehr ähnlich sind und in nur sehr geringer Substanzmenge vorliegen, nebeneinander einwandfrei nachzuweisen. Diese Überlegenheit der Methode wird besonders offenbar, wenn man an die neueren Verfahren der Papierchromatographie denkt.

Das Buch bringt einen wirklich guten Überblick. Sein Interessentenkreis ist deshalb nicht beschränkt auf den organischen Chemiker, sondern der Physikochemiker und hier insbesondere der Kolloidchemiker wird es jederzeit gern zu seiner Informierung benutzen.

In ersten Abschnitten werden die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Adsorption behandelt, die an den verschiedenen Grenzflächen eintretenden Molekularvorgänge erörtert und über Meßmethoden berichtet. Folgende Kapitel bringen experimentelle Einzelheiten. Die Chromatographie umfaßt die allgemeine Tswett-Säulenanalyse, die Methode des Ionenaustausches und die Verteilungschromatographie (Säulen- wie Papierchromatographie).

Aufbau und Ordnung des Stoffes sind gut gelungen. Das Buch kann Studierenden und Forschern auf dem Gesamtgebiet der Chemie zum Studium durchaus empfohlen werden.

H. Erbring (Köln)

Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze. Band IV der „Pflanzenphysiologischen Praktika". Von U. Ruge,, 166 S. mit 63 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951. Springer-Verlag), Preis: geb. DM 19.60.

Je mehr sich die biologischen Disziplinen von ursprünglich rein beschreibenden Wissenschaften zur exakten Kausalanalyse fortentwickeln, desto wichtiger wird es, daß der angehende Biologe bereits von den ersten Studiensemestern an vom reinen Beobachter zum geschickten Experimentator erzogen wird. Die experimentelle Laboratoriumsarbeit nimmt daher im modernen Biologieunterricht eine zentrale Stellung ein. Äußerlich wird diese Entwicklung durch das Erscheinen einer Reihe wertvoller physiologischer Praktika dokumentiert, zu denen auch das entwicklungsphysiologische Praktikum von Ruge gehört, daß vom Springer-Verlag bereits in 3. erweiterter und verbesserter Auflage vorgelegt wird. Im Gegensatz zu den zell- und stoffwechselphysiologischen Praktika, deren Versuche bei einigermaßen geschickter Auswahl ziemlich „narrensicher" zu sein pflegen, hat der Entwicklungsphysiologe häufig mit sehr schwer kontrollierbaren Imponderabilien zu rechnen, die auch bei genauester Analyse der Versuchsbedingungen vielfach nur schwer erfaßbar sind. Mißerfolge gehören deshalb — auch wenn die Versuchsanleitungen auf das genaueste befolgt werden — zu den alltäglichen Erscheinungen. Aber gerade dieser Umstand trägt in hohem Maße zur selbstkritischen Erziehung des Studenten bei, und derartige Mißerfolge bilden deshalb den einzig gangbaren Weg zur kritischen Bewertung des eigenen wissenschaftlichen Experiments. Die zu jedem einzelnen Versuch gegebenen ausführlichen Literaturhinweise erleichtern das selbständige Eindringen in die einschlägige Fachliteratur und ermöglichen auf diese Weise die laufende Kontrolle der eigenen Befunde an den Ergebnissen bewährter Forscher.

D. v. Denffer (Gießen)

Die Pektine. Von H. Maass-München. 416 Seiten. (Braunschweig 1951, Verlag Dr. Serger u. Hempel). Preis: geb. DM 20.—.

Im Verlaufe der letzten 15 Jahre hat die Chemie des Pektins eine schnelle Entwicklung erfahren, in wissenschaftlicher wie in praktischer Hinsicht. Die Vermittlung eines Überblickes über den neuesten Stand dieses umfangreich gewordenen Arbeitsgebietes ist deshalb zweifellos zu begrüßen.

Verf. hat in seinem Buch besonderen Wert auf die Verwertung der in- und ausländischen Patentliteratur gelegt. Dadurch vermittelt das Buch zugleich eine Orientierung über den technischen Fortschritt des betreffenden Arbeitsgebietes.

Die einzelnen Kapitel behandeln die hochveresterten Pektine, die niederveresterten Pektine, die Pektinderivate, die Pektinenzyme sowie die Verwendung der Pektine. Das Buch enthält außerdem einen Abschnitt über die gesetzlichen Verordnungen über Obsterzeugnisse sowie einen solchen über die technische und wirtschaftliche Entwicklung der Pektinstoffe und Literaturreferate.

Das Buch wird dem Interessenten wertvolle Hinweise vermitteln.

H. Erbring (Köln)

A. S. T. M. Standards on Adhesives (A. S. T. M.-Standards über Klebstoffe). Unter Mitwirkung des A. S. T. M. Committee D-14 für Klebstoffe. 58 Seiten. (Philadelphia 1950. American Society for Testing Materials.) Preis: geb. 1.25 Dollar.

Das Büchlein umfaßt fünfzehn Standardmethoden für Prüfungen auf dem Gebiet der Klebstoffe. Elf dieser Standards beziehen sich auf die Prüfung aller Arten von Klebstoffen an einer Probeklebung, eine ist dadurch sehr bemerkenswert, daß sie eine Reihe von Definitionen der wichtigsten Begriffe auf dem Klebstoffgebiet darstellt. Drei weitere Standards beziehen sich speziell auf die Prüfung von Kautschukklebstoffen.

Als Ausdruck eines gemeinsamen technischen Strebens kann das Studium dieses Büchleins der etwas zwieträchtigen deutschen Klebstoffindustrie sehr empfohlen werden.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Identification of Textile Materials. (Identifizierung der Textilrohstoffe.) Herausgegeben vom Textile Institute, Manchester 1950. 94 Seiten, 6 große Tabellen, 64 Mikrophotos. Preis: geb. 10 sh 6 d.

Die Zahl der bekannten Textilfasern und erst recht die Anzahl der zu ihrem Nachweis benutzten Teste und Reaktionen ist heute so groß, daß man befürchten muß, daß ein vollständiges analytisches Nachweisschema unübersichtlich und unhandlich wird. Diese Gefahr ist in den ausgezeichneten Untersuchungstabellen des Textile Institute dadurch vermieden, daß außer dem eigentlichen ausführlichen Analysenschema, welches 10 Seiten Tabellen umfaßt, noch zwei auf die einfacheren und häufigeren Fälle zugeschnittene Suchtafeln vorliegen, und zwar eine mit und eine ohne Mikroskop zu benutzende. Einzelheiten betreffend die Analysenreagenzien sind eingangs übersichtlich zusammengefaßt, ebenso Dichten und Faserabmessungen. Von den neuen Kunstfasern, die praktische Bedeutung haben, fehlt nur Acrilan. Eine besondere größere Tabelle, die offenbar für die Spezialisten der Beobachtungskunst bestimmt ist, befaßt sich nur mit dem Brenntest, wobei die Beschreibung bis ins einzelnste geht (Aussehen der Flamme, des Rauches, vor und nach dem Erlöschen der Flamme des Rückstandes, usw.). Es ist so das Problem der Faseranalyse auf eine sehr ansprechende und erfreuliche Weise gelöst. Das Büchlein dürfte auch in solchen Laboratorien, wo bereits irgendwelche speziellen „Analysengänge" in Gebrauch sind, noch manche Lücke ausfüllen helfen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Review of Textile Progress. Vol. 2 (Fortschrittsbericht für das Textilgebiet. 2. Band 1951). Gemeinsam herausgegeben vom Textile Institute, Manchester, und der Society of Dyers and Colorists, Bradford 1950. 482 Seiten. Preis: geb. 25 sh.

Es ist nicht nur der Umfang gegenüber dem ersten Band beträchtlich, nämlich um 140 Seiten, vermehrt worden, sondern auch das Inhaltsverzeichnis hat eine Erweiterung erfahren, die die Benutzung dieser ausgezeichneten Literaturübersicht und Literaturbesprechung erheblich erleichtert. Außerdem wurden neue Gebiete einbezogen, deren Behandlung bereits im ersten Band angekündigt worden war. Wenn auch der Forscher auf dem Textilgebiet gern die neuen Chemiefasern wie Terylen, Orlon und die andern neuen Acrylfasern etwas ausführlicher behandelt sähe, so kommt andererseits eine Stoffverteilung, die dem augenblicklichen Produktionsstand und der jeweiligen Bedeutung im Rahmen der gesamten Textilwirtschaft angemesssen ist, sicher den Bedürfnissen der Praxis am meisten entgegen. Demgemäß nehmen auch die Abschnitte über die Verarbeitung zu Garnen, Geweben und Gewirken, Farbstoffe, Färben, Fertigstellen, Waschen und Trokkenreinigung und allgemeine technische Probleme insgesamt einen breiteren Raum ein als die Kapitel über Fasererzeugung. Dagegen nehmen die einleitenden Kapitel über Chemie und Physik der Rohstoffe bzw. Grundstoffe etwa ein Achtel des Gesamtumfangs ein, wobei allerdings wiederum die Naturfasern besonders ausführlich behandelt werden. Für die Qualität der Beiträge bürgen die bekannten Namen der Herausgeber wie der Verfasser. Ebenso erübrigt es sich, über den Nutzen dieses einzigartigen Nachschlagewerkes (des einzigen neben der weniger ausführlichen Übersicht des Text. Res. J. **21**, 293, 1951) und über den Bedarf, der hierfür besteht, Worte zu verlieren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Referate

I. Geschichtliches und Biographisches

Jäger, R.-Bad Homburg v. d. Höhe, **Raphael Eduard Liesegang, geb. 1. Nov. 1869, gest. 13. Nov. 1947.** (Z. wiss. Mikroskopie **60**, 45, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Erinnerungen aus der Feder eines seiner letzten Mitarbeiter, die insbesondere die seltene Wesensart des verstorbenen Forschers beleuchten. (Vergl. auch Kolloid-Z. **110**, 57 (1948), **115**, 6 (1949), **117**, 2 u. 5 (1950).

L. Hock (Marburg/L.)

Damm, P., **Fritz Hofmann zum 85. Geburtstage.** (Mit 1 Bildnis.) (Erdöl und Kohle **4**, 609, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Der Lebenslauf des am 2. 11. 1866 in Kölleda im Merseburger Lande geborenen Forschers zieht hier unter Würdigung seiner kraftvollen und über nicht wenige Widerstände immer wieder auch mit köstlichem Humor siegreichen Persönlichkeit am Leser vorüber. Nach Assistentenjahren hatte der Jubilar das Glück, Mitarbeiter von Carl Duisberg in Elberfeld zu werden, wo man ihm nach Bewährung auf dem pharmazeutischen und anderen Gebieten im Jahre 1902 die Aufgabe der technischen Kautschuksynthese anvertraute, die schon zwei Jahre später erstmalig gelang und die Grundlage für die Herstellung künstlichen Kautschuks im ersten Weltkriege lieferte. Im Jahre 1918 berief man Fritz Hofmann zum Leiter des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohleforschung in Breslau, das er durch mannigfache äußere Schwierigkeiten hindurch bis zum Jahre 1934 erfolgreich geleitet hat, um 1945 Zuflucht in der Stadt seiner Kindheit zu finden, in der er seinen Lebensabend verbringt.

L. Hock (Marburg/L.)

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Kopelman, B. und C. C. Gregg-Bayside, N. Y., **Teilchen-Agglomeration bei Wolframpulver.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 557, 1951). (6 S.)

Bei einer Untersuchung, die sich auf die Verteilung von agglomerierten Wolframpartikelchen mit verschiedenem Durchmesser in elf Flüssigkeiten mit verschiedenen dielektrischen Konstanten erstreckte, wurde eine weitgehende Gesetzmäßigkeit in der Richtung festgestellt, daß der durchschnittliche Partikelchen-Durchmesser kleiner wird, je größer die dielektrische Konstante ist; die Messungen wurden durch turbidimetrische Analyse durchgeführt. Die Oberflächenbindungen in den Metallpulver-Agglomeraten, die durch elektrische Anziehung wirksam werden, werden vollkommen in solchen Flüssigkeiten zertrümmert und unwirksam, deren Dielektrizitätskonstante > 25 ist; vollkommene Agglomeration der Pulver hingegen erfolgt in solchen Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante < 2 ist.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Sollner, K. und Gregor, H. P., **Die Elektrochemie permselektiver Protamin-Kollodium Membrane: I. Geschwindigkeitsstudien zur Ermittlung des Konzentrationspotentials durch verschiedene Arten permselektiver Protamin-Kollodium-Membranen. II. Experimentelle Studien über das Konzentrationspotential bei verschiedenen Typen permselektiver Protamin-Kollodium-Membranen mit Lösungen verschiedener Elektrolyte.** (J. Physical and Coll. Chem. **54**, 325 und 330, 1950).

Die bei obigen elektropositiven Membranen erhaltenen Resultate und die daraus abzuleitenden Schlußfolgerungen liegen parallel zu denjenigen, die bei elektronegativen permselektiven Kollodiummembranen erhalten worden sind. Die Membranselektivität nahm in folgender Reihenfolge der verwendeten Salze ab: $MgCl_2$, LiCl, KCl, KJO_3. Ideale Ionenselektivität wurde lediglich fast durch das $MgCl_2$ erreicht.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Gupta, S. L., M. Bose und S. K. Mukherjee-Kalkutta, **Ionenaustausch in synthetischen Harzen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1098, 1950). (11 S.)

Die Ionenaustauschereigenschaften des Kationenaustauscherharzes auf Resorcin/Formaldehyd-Basis und des Anionenaustauschers auf m-Phenylendiamin/Formaldehyd-Basis wurden untersucht. Bei Bariumhydroxyd wurde unter vergleichbaren Bedingungen eine höhere Austauschkapazität als bei Natrimhydroxyd gefunden. In Gegenwart großer Neutralsalzmengen tritt eine Zunahme der Austauschkapazität ein, die aber bei NaOH in Gegenwart von NaCl relativ viel größer ist als bei $Ba(OH)_2$ in Gegenwart von $BaCl_2$. Die Kationenmenge, die entweder aus Alkali oder Salzen absorbiert wird, ist viel geringer als der Austauschkapazität auf Grund des verbrauchten Alkalis entspricht. Kürzere Erhitzung des Harzes beim Aushärten

verursacht eine beträchtliche Verminderung der Austauschkapazität. Es wird gezeigt, daß keine Adsorption des ganzen Moleküls des reagierenden Elektrolyten auf der Harzoberfläche stattfindet. — Die gesamte Austauschkapazität des Anionenaustauschers beträgt nur ca. $^1/_4$ des theoretischen Wertes. Es zeigt einen geringen lyotropen Effekt bei der Reaktion mit Salz-, Schwefel-, Oxal- und Phosphorsäure.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Mukherjee, S. K. und S. Gosh-Kalkutta, **Untersuchungen über Kationenaustausch an kolloiden Tonsalzen des Silbers.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1110, 1950). ($11^1/_2$ S.)

Die Austauschreaktionen zwischen Silberbentonit bzw. Silberkaolinit mit verschiedenen Elektrolyten (K-, Ba- und Th-Nitraten) wurden untersucht und die Aktivität des Silberions gemessen. Die Silberkolloide sind bemerkenswert stabil. Die Dissoziation von Silberbentonit (ca. 9%) zeigte nach 70 Tagen noch keine Änderung, während die von Silberkaolinit (43%) in 47 Tagen auf $^1/_3$ des Anfangswertes zurückgegangen war. Die Silberkolloide konnten mit KCl-Lösung quantitativ potentiometrisch titriert werden. Die Austauschisothermen, die mehr oder weniger S-förmig in Richtung auf die niedrigeren Konzentrationen der zugefügten Elektrolyten verlaufen, wurden ausgewertet und die Ergebnisse der Austauschmessungen mit Hilfe von 4 mathematischen Gleichungen erörtert. Es wird vermutet, daß der Austausch wahrscheinlich diskontinuierlich und in Phasen verläuft, die durch verschiedene Gleichgewichtskonstanten charakterisiert sind. Im Gegensatz zum Befund an Thoriumnitrat und Silberbentonit war der Austausch zwischen Thoriumnitrat und Silberkaolinit nur schwach. Vielleicht findet hier zusätzlich eine Adsorption von Thoriumion an die Kaolinitoberfläche statt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Lindström, O. und O. Lamm-Stockholm. **Die chemischen Wirkungen, die durch Ultraschallwellen hervorgerufen werden.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1139, 1951). (7 S.)

Die Polymerisation von Acrylnitril durch Ultraschall wurde bei 4 Frequenzen von 400 bis 1500 kHz untersucht. Zur Deutung der polymerisierenden Wirkung von Ultraschall wird angenommen, daß der Primärakt in einer Dissoziation des Wassers in H und OH besteht. Für die hierdurch ausgelöste Reaktionskette wird ein Schema angegeben und durchgerechnet.

H. Corte (Mannheim)

Ray, L. N. und A. W. Hutchinson-Pennsylvania, **Elektrophoretische Beweglichkeiten von Ruß in verdünnten Seifenlösungen.** (J. phys. Coll. Chem. **55**, 1334, 1951). (6 S.)

Die in einer vertikalen Zelle unter Feldumkehr mikroskopisch gemessenen Beweglichkeiten der Rußteilchen und die photometrisch ermittelte Suspensionsfähigkeit der Seifenlösung zeigten einen sehr gleichartigen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit mit steilem Anstieg bis 0,1% und langsamem Abfall ab 0,5% Seife. Die Unterdrückung der Schaumbildung und eine Überschlagsrechnung zeigten, daß bis zur Konzentration von 0,1% der Ruß praktisch alle Seife adsorbierte, bis er monomolekular bedeckt war. Die Versuche lassen schließen, daß die ζ-Potentiale den Haupteinfluß bei der Bildung stabiler Suspensionen haben.

F. Hock (Gießen)

Misch, R. D. und R. B. Bernstein-Chicago, **Einfluß gewisser oberflächenaktiver Verbindungen auf die Wasserstoff-Überspannung von Platin und Kupfer.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1401, 1951). (9 S.)

Mit Hilfe eines schnell registrierenden Polarographen und einer eingehend beschriebenen Elektrodenanordnung wurden die Überspannungen an Kupfer und Platin in 1 n HCl als Funktion der Stromdichte gemessen. Der Anstieg war linear mit dem Logarithmus der Stromdichte. Die Linearität blieb bei Zusatz kleiner Mengen (10^{-7}—10^{-2} Mol/Liter) oberflächenaktiver Stoffe (Benzylsulfid u. a.) erhalten, aber die Steilheit nahm zu und der Anfangsstrom verringerte sich.

F. Hock (Gießen)

Dickel, G. und K. Titzmann-München, **Ionenaustauscher als Hilfsmittel im Laboratorium.** (Angew. Chem. **63**, 450, 1951). ($7^1/_4$ S.)

Verfasser geben einen Überblick über Ionenaustauscher und deren Verwendung im chemischen Laboratorium zur Trennung und Reinigung anorganischer und organischer Stoffe, für präparative und allgemeine chemische Zwecke und als Hilfsmittel bei der chemischen Analyse (praktische Beispiele). Ferner werden besonders die Typen auf Kunstharzbasis kurz besprochen (Bezeichnung, austauschfähiges Ion, austauschaktive Gruppe, maximale Beladungskapazität und Hersteller). Der Aufbau von Ionenaustauschern, die Gesetzmäßigkeiten des Ionenaustausches (Austauschgleichgewicht und -geschwindigkeit) und die Theorie der Trennung mittels Ionenaustauschern werden erörtert. — 68 Literaturangaben.

R. Schäff, (Frankfurt/M.)

Warburg, O.-Berlin, **1-Quantenmechanismus der Photosynthese.** (Z. Elektrochem. **55**, 447, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Belichtet man die Grünalge Chlorella intermittierend und monochromatisch und mißt dabei die absorbierte Lichtenergie sowie den Gaswechsel, so findet man unabhängig von der Wellenlänge eine Ausbeute von nahezu 1 O_2:1 h · ν. In den Dunkelperioden wird umgekehrt O_2 absorbiert und CO_2 entwickelt. Diese Rückreaktion liefert die fehlende Energie bei der Photosynthese: Bei der Lichtreaktion wird pro Mol absorbierter Quanten (Lieferung von 42 kcal im Rot) ein Mol O_2 entwickelt (Verbrauch von 112 kcal), bei der Dunkelreaktion wird $^2/_3$ bis $^3/_4$ des O_2 wieder verbraucht (Rückgewinnung von ca. 70 kcal). Die Bilanz des Kreisprozesses ergibt also einen Gewinn von 1 Mol O_2 bei der Absorption von 3 bis 4 Molen Quanten; der Quantenbedarf pro Mol O_2 braucht demnach nicht ganzzahlig zu sein. — Die Meßanordnung wird ausführlich beschrieben und die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der O_2-Entwicklung abgeleitet. (8 Abb.)

E. Krücke (Marburg-L.)

Manecke, G. und K. F. Bonhoeffer-Berlin, **Elektrische Leitfähigkeit von Anionenaustauschermembranen.** (Z. Elektrochem. **55**, 475, 1951). (6 S.)

Von auf Polyäthyleniminbasis durch Vernetzung mit Epichlorhydrin erhaltenen Anionenaustauschern wurden Membranen verschiedener Festionenkonzentration hergestellt und ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit in KCl-Lösungen verschiedener Konzentration gemessen. Diese Messungen stimmen mit den Berechnungen der spezifischen Leitfähigkeit aus gesonderten experimentellen Bestimmungen der Konzentration und Beweglichkeit der Ionen in der Membran befriedigend überein. — Der mittlere Aktivitätskoeffizient der im Austauscher gelösten beweglichen Ionen ergibt sich für höhere Außenionenkonzentrationen aus den analytischen Konzentrationsbestimmungen der Chlorionen,

für niedrige Außenionenkonzentrationen aus Membranpotentialmessungen unter Zugrundelegung der Anschauungen von T. Teorell und K. H. Meyer-J. F. Sievers (vergl. E. Manegold und K. Kalauch, Kolloid-Z. **86**, 186 (1939)). Für höhere Außenionenkonzentrationen ist die letzte Methode nicht mehr brauchbar, da dann die vorausgesetzte Gleichheit des mittleren Aktivitätskoeffizienten innerhalb der ganzen Membran nicht mehr erfüllt ist.

E. Krücke, (Marburg/L.)

Teorell, T.-Uppsala (Schweden), **Zur quantitativen Behandlung der Membranpermeabilität.** (Z. Elektrochem. **55**, 460, 1951). ($9^3/_4$ S.)

Der in der ursprünglichen Theorie (Teorell 1935) benutzte Ansatz nach Henderson für die Verteilung der Ionen innerhalb der Membran wurde durch eine von Planck entwickelte Methode zur Behandlung der Elektrolytdiffusion ersetzt, die dem Problem entsprechend modifiziert wurde. Die Annahme eines Donnan-Gleichgewichtes an den Membrangrenzflächen blieb erhalten. Die mathematische Kombination der beiden Prinzipien wurde auf das System Lösung—Membran-Lösung angewandt. Beziehungen für den Einfluß der Membranladung auf den Ionentransport, das Membranpotential, die Leitfähigkeit und die Konzentrations- und Potentialverteilung in der Membran (Verteilungsgleichgewichte bei Membransystemen) werden angegeben.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Moelwyn-Hughes, E. A.London, **Der osmotische Druck.** (Z. Elektrochem. **55**, 518 ,1951). (7 S.)

Es wird ein Überblick über die halbempirische, thermodynamische und statistische Behandlung des osmotischen Druckes gegeben. Insbesondere wird am System Rohrzucker-Wasser der Einfluß der Solvatation näher untersucht. Abschließend wird die Frage des „freien Raumes" in Lösungen behandelt, und eine Möglichkeit zu seiner Berechnung aufgezeigt.

E. Krücke (Marburg/L.)

Freise, V.-Göttingen, **Zum Bildungsmechanismus der Ferrocyankupfermembran.** (Z. Elektrochem. **55**, 561, 1951). (5 S.)

Es werden die Vorgänge bei der Bildung einer Ferrocyankupfermembran untersucht, die beim Gegeneinanderdiffundieren von Kaliumferrocyanid- und Kupfersulfatlösungen in einem Agarstopfen entsteht. Im allgemeinen bildet sich zunächst eine verhältnismäßig breite Niederschlagszone, die von der eigentlichen Membran scharf unterschieden werden muß. Die Bildung der nur etwa 10 μ dicken Membran besteht in einer schnell verlaufenden Polymerisation primär gebildeter Niederschlagspartikel. Der für Kaliumionen selektive Membranzustand ist metastabil. Die Alterung der Membran erfolgt unter Aufnahme von Kupferionen und gleichzeitiger Strukturänderung. Eine vorläufige Berechnung der Membranzusammensetzung ergibt als „stöchiometrisches" Verhältnis für Kaliumferrocyanid zu Kupfersulfat etwa 2:1; die Membransubstanz muß also erhebliche Mengen Kalium enthalten. Dies Ergebnis legt es nahe, die Semipermeabilität der Ferrocyankupfermembran für Kaliumionen als die eines Ionenaustauschers hoher Festionenkonzentration zu deuten. (Zusammenfassung d. Verf.)

E. Krücke (Marburg/L.)

Haase, R.-Marburg/Lahn, **Der zweite Hauptsatz in der Biologie.** (Z. Elektrochem. **55**, 566, 1951). (3 S.)

Mit Hilfe der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse läßt sich zeigen, daß bei nicht abgeschlossenen Systemen, in denen irreversible Vorgänge ablaufen, die (lokale) Entropieerzeugung bei Erreichung eines stationären Nichtgleichgewichtszustandes i. a. einen (positiven) Minimalwert annimmt. Dabei kann der Grad der „Heterogenität", d. h. die Ausprägung einer Struktur, im Endzustand größer als im Anfangszustand sein, d. h. die Entropie des (nicht abgeschlossenen) Systems kann im Laufe der Annäherung an den stationären Zustand abnehmen. — Es wird die Anwendung dieser Theorie auf die (ontogenetische und phylogenetische) Entwicklung der Lebewesen beschrieben. Biologische Erfahrung scheint zu bestätigen, daß im stationären Zustand, d. h. in der Entwicklungsendstufe, ein Minimalwert der (auf die Masseneinheit bezogenen) Entropieerzeugung, d. h. des relativen Stoffwechsels, erreicht wird.

E. Krücke (Marburg-L.)

Mibashan, A., **Osmotisches Verhalten von Ferrocyankupfermembranen.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 318, 1951). (6 S.)

Es wurde die Geschwindigkeit der Einstellung des osmotischen Druckes einer auf einer Glasfritte niedergeschlagenen Ferrocyankupfermembran für bis 25%ige Glukoselösungen bei 22 und 33° C bestimmt mit einem Fehler unter 2%. Bei Wiederholung der Versuche zeigte sich, wohl infolge Alterung, eine beträchtliche Zunahme der Wasserdurchlässigkeit der Membran. Ferner wurden Versuche ausgeführt mit Glukoselösung auf der einen und Aminopyrinlösung auf der anderen Seite der Membran. Dabei ergab sich eine Konzentrationszunahme des Aminopyrins von 4% auf 11,7 bzw. 23,0% bei einer Versuchsdauer von rund 23 bzw. 47 Stunden.

E. Krücke (Marburg/L.)

Staverman, A. J., **Theorie der Messung des osmotischen Druckes.** (Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 344, 1951). (8 S.)

Die Anwendung der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse auf das Hindurchtreten einer Lösung durch eine Membran zeigt, daß sich der gemessene „scheinbare" osmotische Druck vom theoretischen osmotischen Druck, der bei idealer semipermeabler Membran auftreten würde, im Verhältnis der Durchlässigkeit der Membran für den gelösten Stoff unterscheidet. (Zum gleichen Ergebnis gelangen auf Grund eines speziellen kinetischen Modells K. J. Laidler und K. E. Shuler, J. Chem. Phys. **17**, 851, 856 (1949)). Aus dynamischen Messungen lassen sich also nur dann Schlüsse bezüglich des Molgewichts des gelösten Stoffes ziehen, wenn gleichzeitig mit der Messung des osmotischen Druckes auch Permeationsmessungen mit Membranen verschiedener Durchlässigkeit erfolgen.

E. Krücke (Marburg/L.)

Kegeles, G. und F. J. Gutter, **Bestimmung von Sedimentationskonstanten auf Grund Fresnelscher Beugungsstreifen.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 3770, 1951). ($7^1/_4$ S.)

Die Lammsche Skalenmethode ist in ihrer Genauigkeit der unabhängig von Philpot, Svensson und Andersson vorgeschlagenen Methode zur selbsttätigen Registrierung des Brechungsindexgradienten in Abhängigkeit von der Höhe überlegen. Die Genauigkeit der letzten Methode läßt sich aber erhöhen, wenn man den üblichen Diagonalspalt durch einen 1,5 mm breiten Streifen ersetzt und die Photoaufnahme überbelichtet. Durch die dabei paarweise symmetrisch zum Zentrum der Grenzfläche auftretenden Fresnelschen Beugungsstreifen läßt sich diese durch Mikrokomparatormessungen sehr exakt festlegen. Der Streifenabstand erweist sich als von dn/dx und damit von der Zeit fast unab-

hängig. — Mit der neuen Methode, deren Reproduzierbarkeit bei Konzentrationen oberhalb 0,5% wesentlich besser als 1% ist, wird die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten einiger Proteine untersucht und mit den theoretischen Voraussagen von Powell-Eyring bzw. Burgers verglichen. Verff. schlagen zur Beseitigung der insbesondere bei Eialbumin auftretenden Diskrepanzen die Ausdehnung der Theorie von Burgers auf hydratisierte, unsymmetrische Partikeln mit Wechselwirkung untereinander vor.

E. Krücke (Marburg/L.)

Lothian, G. F. und F. P. Chappel, **Der Lichtdurchgang durch Suspensionen.** (J. Appl. Chem. **1**, 475, 1951). ($7^1{}_2$ S.)

Die Abhängigkeit des totalen Streukoeffizienten von dem Brechungsindex, der Absorption und dem Radius a der Teilchen, der Lichtwellenlänge und dem Raumwinkel des einfallenden und des ausgemessenen Lichtbündels wird unter Beschränkung auf sphärische Teilchen diskutiert (elementare Beugungstheorie, Ansätze von Airy, Mie und Rayleigh für $a \gg \lambda$, $a \simeq \lambda$, $a \ll \lambda$). Die Ergebnisse erlauben eine erste Orientierung, reichen aber nicht zu einer sicheren Vorhersage des Koeffizienten aus.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Davies, J. T.-Stanford-California. **Der Mechanismus der Ionendiffusion durch eine Grenzschicht und durch Zellwände.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 185, 1950).

Verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten in wäßrigen Lösungen von KCl, KBr, KJ, NaJ, LiJ, Tetraäthylaminojodid und Tetrabutylaminojodid in Nitrobenzol wurden in der Weise bestimmt, daß die Verhältnisse an der Nitrobenzolschicht geändert wurden. Es wurde eine Gesetzmäßigkeit ermittelt, die folgender Gleichung gehorcht: $(1/A)\,(dn/dt) = k_{c1} - k_r\, c_2$; es bedeuten: c_1 = Konzentration des Salzes in der wäßrigen Phase, c_2 = Konzentration des Salzes in der öligen Phase, A = das Areal, durch das die Diffusion erfolgt, dn/dt = die Diffusionsgeschwindigkeit in mol/sec und k sowie k_r sind die Vorwärts- und Rückwärts-Permeabilitätskonstanten in cm/sec für ein gegebenes Salz. Filme aus Lecithin, Cephalin und Gliadin, die in die Zwischenschicht eingeführt wurden, beeinflußten nicht die Wanderungsgeschwindigkeit bei KJ. Die Ionenbeweglichkeit an der Phasengrenze war etwa eine Millionstel derjenigen in homogenen Systemen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe).

Crowe, R. W. und Ch. P. Smyth-Princetown, **Molekülrotation bei einigen langkettigen Fettsäureestern im festen Zustand.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 5401, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der dielektrischen Verluste über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich wird für n-Dekylpalmitat, n-Dodekylstearat und n-Hexadekylpalmitat (hohe DK unterhalb der Erstarrungspunkte, schmale Verteilung der Relaxationszeiten, Ausdehnung der Verteilung mit abnehmender Temperatur, deutlicher Anstieg der Relaxationszeiten mit zunehmender Temperatur) die Vorstellung gestützt, daß die langkettigen Moleküle sich im festen Zustand im ganzen durch Rotation um ihre Kettenachsen orientieren. Die Energien und Entropien der Aktivierung der Orientierung lassen sich für die Ester errechnen. Der Verlauf der DK-Werte einiger Ester von Äthylenglykol weist auf die Starrheit der Moleküle im Kristallgitter hin. Infolge der starken Tendenz, unpolare Dimere zu bilden, sind die elektrischen Eigenschaften von reiner Stearinsäure (scharfes Maximum am Erstarrungspunkt) denen eines langkettigen Kohlenwasserstoffs ähnlich.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Chatterji, A. C. und M. C. Rastogi-Univ. Lucknow, **Bildung Liesegangscher Ringe schwer löslicher Salze der selteneren Elemente in Gelatine.** (J. Ind. Chem. Soc. **28**, 283, 1951). (1 S.)

Dhar und Chatterji (J. Phys. Chem. **28**, 41, 1924) haben bereits festgestellt, daß schwer lösliche Salze zwei Typen Liesegangscher Ringe zu bilden vermögen. Die gleiche Erscheinung wurde von den Verfassern auch bei schwer löslichen Salzen seltener Elemente (W, Se, V, Te, Th, Zr, Tl, Ce. Be) beobachtet.

K. Steiner (Dachau)

Dorenfeld, A. C.-Alabama, **Fünffach variierte Flotationsversuche unter Anwendung der Faktor-Rechnung.** (Mining Engineering, Dezember 1951, 1073). ($7^1/_2$ S.)

Wegen der geringen Reproduzierbarkeit von Flotationsversuchen und der Notwendigkeit, jeweils nur eine Arbeitsbedingung zu variieren, sind oft lange Versuchsreihen erforderlich, um zu einem Vergleich der verschiedenen Untersuchungsmethoden zu kommen. Die bereits auf anderen Gebieten angewandte Methode der Faktorrechnung (factorial design) gestattet jedoch, mit einer begrenzten Anzahl von Versuchen auszukommen, bei 5 Variablen z. B. mit 32 Prüfungen. Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Davies, C. W. und T. G. Jones-Aberystwyth, Wales, **Adsorptions- und Quellungsuntersuchungen an Ionenaustauschern vom Amintyp.** (J. Chem. Soc. **1951**, 2615). ($9^1{}_2$ S.)

Verff. untersuchten das Verhalten des basischen Ionenaustauscherharzes Amberlite IR-4B A. G. (Röhm & Haas, Co.) in verdünnter, wässeriger Salzsäure mit bzw. ohne Zugabe von Chloriden (NaCl, $BaCl_2$). Es wurde gefunden, daß das regenerierte Harz normalerweise beträchtliche Karbonatmengen enthält. Das Karbonat wird durch Anionen der hinzugefügten Neutralsalze ausgetauscht und erschwert die Bestimmung des Wassergehaltes des Harzes. Untersuchungen über die Säureadsorption können nur richtig ausgewertet werden, wenn gleichzeitig auch die Wasseraufnahme des Harzes berücksichtigt wird. Die Wasseraufnahme des ionisierten Harzes wurde berechnet: sie beträgt ca. 140 g Wasser auf 100 g ionisiertes Harz und entspricht damit einer monomolekularen Schicht auf der inneren Oberfläche des Harzes. Mit Hilfe dieses Wertes führten Verff. eine genaue Berechnung der Säureadsorption durch, vergleichen die Befunde mit den Gleichungen von Bishop bzw. Bauman und geben eine neue Gleichung an, welche das Dissoziationsgleichgewicht besser wiedergibt.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Davies, C. W. und G. G. Thomas-Aberystwyth, Wales, **Molekulare Adsorption an Ionenaustauscherharzen.** (J. Chem. Soc. **1951**, 2624). ($2^1/_2$ S.)

An den Kationenaustauscherharzen Wofatit C (nur COOH-Gruppen), Zeo-Karb 215, Amberlite IR-100 und Zeo-Karb H 1 (phenolische OH-, COOH- und SO_3H-Gruppen) werden schwache organische Säuren und schwache Basen adsorbiert. Die Adsorption organischer Säuren entspricht der Gleichung von Freundlich und

ist bei starken Sulfonsäureharzen (Amberlite) beträchtlich größer als an Karbonsäureharzen (Wofatit C). Phenylessigsäure zeigte die stärkste Adsorption entsprechend 1,19 Millival/g Amberlite bei 0,0426 normaler Säure; d. h. ca. 6—7% der inneren Oberfläche sind durch Säuremoleküle bedeckt. Daraus muß man schließen, daß die Adsorption einer aromatischen Säure bei höheren Konzentrationen Werte erreichen kann, die gleich oder größer sind als die maximale Austauschkapazität des Harzes. Die Adsorbierbarkeit der verschiedenen Säuren liegt bei Harzen in der gleichen Größenordnung wie bei Aktivkohle. Die Traubesche Regel gilt für aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren. Polare Substituenten, z. B. bei Phthal- und Mandelsäuren, reduzieren die Adsorption aus wäßrigen Lösungen. Die adsorbierte Menge ist von der Teilchengröße des Harzes unabhängig. Nur Benzol-, Naphthalin-2- und Anthrachinonsulfosäuren scheinen nicht in das Innere des Harzes diffundieren zu können, sondern werden offensichtlich an der äußeren Oberfläche stark adsorbiert. Außer einer Salzbildung von Pyridin mit den Sulfonsäuregruppen des Harzes bei relativ kleinen Konzentrationen findet bei höheren Konzentrationen molekulare Adsorption statt. Diese konnte auch bei wäßrigen Ammoniaklösungen festgestellt werden. Ferner wurden Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten verschieden stark adsorbierbarer saurer oder basischer Moleküle untersucht.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Bonhoeffer, K. F.-Göttingen, L. Miller und U. Schindewolf, **Membranpotentialmessungen an technischen Ionenaustauschern I.** (Z. physik. Chem. **198**, 270, 1951). ($10^1/_2$ S.)

Bonhoeffer, K. F.-Göttingen, und U. Schindewolf, **II.** (Z. physik. Chem. **198**, 281, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Eine kationendurchlässige Membran kommt nach der Theorie von Teorell und K. H. Meyer dadurch zustande, daß in der Membransubstanz die Anionen fest gebunden, die Kationen aber austauschbar sind. Diese Theorie wurde später für den Fall hoher Ionenkonzentrationen erweitert. Schlögl gibt eine Gleichung für das Membranpotential an. In Versuchen wird die Potentialdifferenz zwischen zwei HCl-, KCl-, NaCl- und LiCl-Lösungen bestimmt, die durch ein linsengroßes, gut vorbehandeltes, als Membran wirkendes Stückchen „Wofatit 24" getrennt sind. Die Aktivitäten der Außenlösungen verhalten sich wie 1:2. Die Potentialdifferenz wird gegen log $1/a_1$ aufgetragen (a_1 Aktivität der verdünnteren Lösungen). Mit Hilfe der Gleichung von Schlögl entnimmt man den Kurven, daß das Verhältnis der Kat- und Anionenbeweglichkeit in der Membran das gleiche ist, wie in der wäßrigen Lösung. Man entnimmt weiter die Werte für die Festionenkonzentrationen der Kationen. Diese Werte werden auch in gesonderten Versuchen analytisch bestimmt (Flammenphotometer). Die Übereinstimmung ist befriedigend. Versuche zeigen weiter, daß K bevorzugt vor Na und Na besser als Li von dem Austauscher aufgenommen wird. Dies ist qualitativ in Übereinstimmung mit den Werten der mittleren Aktivitätskoeffizienten der in die Membran eingedrungenen Elektrolytionen.

Die Versuche der Arbeit I werden an dem Austauscher „Wofatit 21", der stark saure Gruppen enthält, fortgesetzt. Es gelingt jetzt, aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des in die Membran eingedrungenen Elektrolyten, der sich aus Potentialmessungen ergibt, quantitativ die Gleichgewichtskonstante konkurrierenden Austausches auszurechnen. An dem basischen Austauscher „Wofatit 35" werden Messungen mit Chlor-, Brom- und Jodionen durchgeführt.

H. Lang (Mannheim)

c) Mineralogie

Vecchi, G., **Untersuchungen über die Quellung der Bentonite. — 2. Mitteilung. Einfluß der Vermahlung.** (Chim. e l'Industria, **33**, 705, 1951). (3 S.)

In Fortsetzung der experimentellen Studien über die Quellung der Bentonite (vgl. 1. Mitt. Kolloid-Z. **118**, 190) wurde der Einfluß der Naßzerkleinerung (1 Gew.-Teil Bentonit von Puglia, 2 Gew.-Teile Kiesel als Mahlkörper, 3 Gew.-Teile Wasser bei bis auf 40 Stunden verlängerter Mahldauer, 3000 Touren pro Stunde) festgestellt. Höchstwerte der Quellung wurden nach 7stündiger Mahldauer erzielt (dagegen erst nach 12stündigem Rühren, vgl. 1. Mitt.). Es konnte ein deutlicher Sinusverlauf der Quellungsmaxima durch Messung in Sedimentationszylindern festgestellt werden, sofern bei der konstanten Temperatur von 20° gearbeitet wurde. Dieser Kurvenverlauf ist auf das in-Lösung-gehen des im Versuchsmaterial vorhandenen Kalks zurückzuführen, wie deutlich bei der Betrachtung des Verlaufs von Kurven ersichtlich ist, die einerseits die Quellungsmaxima und andererseits die Kalkgehalte anzeigen, wie sie im Verlauf des Zerkleinerungsvorgangs mit der Zeit auftreten.

K. Steiner (Dachau)

d) Organische Chemie

Horner, J. L. und E. V. Truter-Leeds, England, **Die Hydrolyse von Wollwachs und ähnlichen hochmolekularen Estern. III. Heterogene Reaktion: Wasser-in-Öl-Emulsionen.** (J. appl. Chem. **1**, Suppl. Issue Nr. 2, S. 81, 1951). (5 S.)

Wollwachs läßt sich — im Gegensatz zu den Befunden an Öl-in-Wasser-Emulsionen (J. appl. Chem. **1**, 454, 1951) — in Form von Wasser-in-Öl-Emulsionen mit wenig Alkali in kurzer Zeit (ca. 1 Std.) vollständig verseifen; dabei hängt die Anfangsgeschwindigkeit mehr von der Alkalikonzentration ab als bei Öl-in-Wasser-Emulsionen. Die orientierenden Versuche wurden an höhermolekularen Estern, wie Cholesterylcaprylat und n-Oktadezylcaprylat, durchgeführt. Die besten Katalysatoren sind die Reaktionsprodukte (Seifen), die man zweckmäßig vor der Emulgierung zufügt. Höhere Alkohole, wie Cholesterol, die gute Stabilisatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen sind, inhibieren die Verseifung, da sie die Grenzfläche besetzen; dagegen zeigen niedere Alkohole einen schwach katalytischen Effekt. Zur wässerigen Phase hinzugefügte, gewöhnliche Salze (Elektrolyte) katalysieren ebenfalls, da sie Seifen aussalzen, die dann nicht die Grenzfläche blockieren können. Das zugesetzte Alkali spielt demnach eine doppelte Rolle: als Reaktionsmittel und als Elektrolyt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Zimm, B. H.-Berkeley, Kalifornien, **Opaleszenz eines flüssigen Zweikomponentensystems in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1306, 1950). ($11^1/_2$ S.)

Nach Smoluchowski geben die großen Schwankungen in der Nähe des kritischen Punktes Anlaß zu Opaleszenzerscheinungen. Die thermische Bewegung der Moleküle führt normalerweise zu keiner großen Änderung der lokalen Zusammensetzung einer Mischung, da dies mit einer Zunahme der freien Energie verbunden wäre. Nur in der Nähe des kritischen Punktes entsprechen sehr kleine Zunahmen der freien Energie schon er-

heblichen Schwankungen in der Zusammensetzung. Diese werden als optische Inhomogenität (Opaleszenz) sichtbar. Einstein leitete dafür eine Gleichung ab, die die Trübung der Mischung im wesentlichen mit der Neigung der Aktivitätsisothermen $d\ln a/d\varphi$ (a Aktivität, φ Volumenbruch) in Zusammenhang bringt. Nach der Theorie ergibt sich, daß die Neigung im kritischen Punkt Null ist und eine Singularität hat. Diese beiden Bedingungen lassen sich im allgemeinen Falle nicht vereinen, so daß Mayer annimmt, daß die beiden Bedingungen nur bei verschiedenen Temperaturen erfüllt sind. Im Zwischengebiet finde eine Umwandlung zweiter Ordnung statt. An dem binären Gemisch Tetrachlorkohlenstoff-Perfluoromethylzyklohexan werden Lichtstreuungsmessungen in der Nähe des kritischen Punktes (52,7% CCl_4, 28,3° C) ausgeführt. Die Entmischungstemperatur als Funktion der Zusammensetzung wird in gesonderten Versuchen bestimmt. Aus der Trübung ergibt sich $d\ln a/d\ln\varphi$. Diese Größe wird gegen die Zusammensetzung aufgetragen. In allen Fällen sind keinerlei Anzeichen für einen Kurventyp vorhanden, wie er einer Umwandlung zweiter Ordnung entspricht.

H. Lang (Mannheim)

Jarret, J. und Jarret, Jean, **Die Modulation des elektrischen Stroms durch Halbleiter mit Kautschukelastizität.** (Rev. Génér. Caoutchouc **27**, 341, 1950). (2 S.)

Die Anwendungsmöglichkeiten der durch Zumischen graphitischen Kohlenstoffs halbleitend gemachten Kautschuke sind durch ihre Fähigkeit, den elektrischen Strom zu modulieren, vielseitig. Auf Grund der Tatsache, daß bei solchem halbleitenden Kautschuk, der zwischen zwei metallischen Elektroden plaziert ist, die Stärke des elektrischen Stromes beträchtlich, und zwar im direkten Verhältnis zu dem auf die äußeren Enden des Kautschukzwischenstücks von den Metallelektroden ausgeübten Druckes variiert werden kann, können die bisherigen Verfahren, z. B. durch Variieren des Widerstandes am Kontakt zwischen einem Metall und einem harten Halbleiter (Metalloxyd), jetzt in der Weise verbessert werden, daß der eine der Stoffe ein elastischer ist. Die Versuche zeigen, daß die Variierung des elektrischen Widerstandes im wesentlichen auf die Änderungen des Widerstandes an der Berührungstelle zwischen Metallelektrode und Halbleiter Kautschuk, d. h. auf die jeweilige Stärke des Zusammenpressens der beiden, und nicht auf die Änderungen des Widerstandes im Inneren des halbleitenden Kautschuks zurückzuführen sind. Dieser interne Widerstand ist überhaupt nur ein geringer Bruchteil des Gesamtwiderstandes (ca. 1%). Man kann auch feststellen, daß der elektrische Widerstand der Kombination Kautschuk-Halbleiter und Metall stark im umgekehrten Verhältnis zur elektrischen Spannung, der sie unterworfen wird, variiert.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Mathematik

Cleverdon, D., D. Laker und P. G. Smith-Great Burgh, Epsom, Surrey (England), **Die mathematische Analyse von Fraktionierungsdaten polymerer Stoffe.** (Transact. Far. Soc, **47**, 908, 1951) ($5^3/_4$ S.)

Es gibt zwei Möglichkeiten, Fraktionierungsdaten hochpolymerer Stoffe auszuwerten. Die erste ist die übliche Ermittlung der integralen und differentialen Verteilungskurve aus den Gewichten und Polymerisationsgraden einer Anzahl von Fraktionen. Die zweite, von Beall (J. Polymer. Sci. **4**, 483, 1949) angegebene Methode beruht auf einer Superposition der Fraktionen. Sie erfordert weniger Fraktionen und berücksichtigt deren Überlappung, setzt aber eine bestimmte mathematische Form der Verteilungskurve voraus. Die beiden Methoden werden am Beispiel eines in sieben Fraktionen zerlegten Polystyrols verglichen. Der zweiten Methode wird der Vorzug gegeben, weil sie das Überschneiden der Fraktionen berücksichtigt und konkrete Angaben über Anfang und Ende der Verteilungskurve erlaubt. Jedoch wird hervorgehoben, daß die Form der Verteilungskurve selbst auf einer Annahme beruht, die vielleicht durch prinzipiell andersartige Molekulargewichtsbestimmungen nachgeprüft werden kann.

H. Corte (Mannheim)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Knauer, F. und W. Kühl-Hamburg, **Zur Adsorption von Kalium an Wolfram.** (Naturwiss. **38**, 432, 1951). (1 S.)

Daß der Ionenstrom in der Taylorschen Versuchsanordnung (Z. Phys. **57**, 242, 1929) bei relativ stärkerer K-Adsorption, die wie andere Adsorptionsstufen untersucht wird, nach Freigeben des Strahles über ein Maximum zum konstanten Endwert geht, nach Absperren des Strahles ohne Maximum monoton abfällt, wird als Hinweis darauf genommen, daß auch bei übereinstimmendem Adsorptionsgrad die Bedeckung im Aufbau einen andern Zustand als jene im Abbau darstellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zimmermann, G. und K. Nehring-Rostock, **Über Ring-Papierchromatographie nach der Tropfmethode.** (Angew. Chem. **63**, 556, 1951). (1 S.)

Darstellung von „Ringchromatogrammen", die in konzentrischen Kreisen auftreten bei Auftropfen von Aminosäurelösungen auf Filtrierpapier. (4 Abb.)

L. Hock (Marburg/L.)

Corrin, M. L.-Chicago, **Oberflächen von Aktivkohlen und anderen Festkörpern aus der Gasadsorption.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4061, 1951). (3 S.)

An acht verschiedenen Aktivkohlen, Rutil u. a. wurden mit Stickstoff, Argon, Pentan und Penten-1 die Adsorptionsisothermen gemessen. Die nach der BET-Methode errechnete spezifische Oberfläche erwies sich als unabhängig von der Art des benutzten Gases. Die Anwendung der Methode von Harkins und Jura (HJ) führte ebenfalls zu konsistenten Werten. Nur wenn die HJ-Konstante im Verlauf einer Isotherme mehr als einen Wert annimmt, kann eine von der BET-Isotherme unabhängige Berechnung der Oberfläche erfolgen; die Ergebnisse stimmen mit denen der BET-Methode ausgezeichnet überein.

H. Corte (Mannheim)

Milićević, B.-Beograd, **Anorganische einphasige Papierchromatographie.** (Glasnik hem. društva **16**, 101, 1951). (3 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es wurde eine einfache Methode zur Trennung von mehreren Kationen und Anionen am Filterpapier unter Anwendung nur einer flüssigen Phase (Wasser) entwickelt. Für die Analyse wurde das Filterpapier von Schleicher und Schüll Nr. 597 verwendet. Die Reihenfolge der adsorbierten Ionen nach steigenden R_F-Werten ist folgende: $Fe^{\cdots}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $MnO_4^{\prime}$, $Cr_2O_7^{\prime\prime}$, $J^{\prime}$, $Br^{\prime}$.

E. Matijević (Zagreb)

Mandelkern, L. und P. J. Flory-Ithaca, **Schmelzumwandlungen und Übergänge zum glasartigen Zustand in Celluloseestern und ihren Mischungen mit Verdünnungsmitteln.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 3206, 1951). (7 S.)

Durch dilatometrische Messung der Volumenänderung und der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten bei Variation der Temperatur können Phasenumwandlungen erster und zweiter Art erkannt werden. Messung der Umwandlungspunkte in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit einem Verdünnungsmittel und Extrapolation auf den reinen Stoff gestattet, die sonst nicht erreichbaren Umwandlungspunkte der reinen Stoffe sowie (unter Zuhilfenahme einer statistischen Theorie) die Umwandlungswärmen zu ermitteln. Dies wurde an Zelluloseacetat und -butyrat mit 3 bzw. 2,6 bzw. 2,3 veresterten Gruppen pro Glukoseeinheit durchgeführt. Der Schmelzpunkt des reinen Tributyrats wird mit 206—207° C, die Schmelzwärme mit 3000 ± 200 cal/Grundmol angegeben. Das Butyrat zeigt zwei Umwandlungspunkte 2. Art (40° und 120° C), das Acetat bei 30° und 105° C. Diese Umwandlungstemperaturen werden durch Weichmacher wie Äthyllaurat, Äthyl-benzoat, Benzophenon, Dimethylphthalat stark erniedrigt.

H. Corte (Mannheim)

Miller, J. G., H. Heinemann und W. S. W. McCarter-Philadelphia, Pa., **Die Wirkung des Lösungsmittels auf die Adsorption von Flüssigkeiten durch Bauxit und Attapulgus-Ton.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 515, 1951). (8 S.)

Bei der Messung der Adsorptionsverhältnisse einer großen Zahl binärer Lösungen, bestehend aus Lösungsmittel und Gelöstem, auf aktivierten Bauxit und auf Attapulgus-Ton (von den Firmen Attapulgus Clay Co., und Porocel Corp., Philadelphia, Pa. USA, hergestellt), konnte die wahre spezifische Adsorption, die durch die Freundlichschen Isothermen bestimmt wird, bei den untersuchten Lösungsmitteln zum Teil als unwesentlich, zum Teil aber auch als beträchtlich ermittelt werden; im letzten Fall jedoch wird durch die Adsorption des Gelösten noch kein Einfluß ausgeübt; schließlich kann aber die Adsorption des Lösungsmittels auch hoch sein und dabei die Adsorption des Gelösten beeinflussen. Im speziellen Falle der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für hochpolare Stoffe wird festgestellt, daß auf Attapulgus-Ton ein großer Teil des Chlorkohlenstoffs durch Anziehung in den adsorbierten Molekülen des gelösten Stoffes des binären Systems festgehalten wird.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Gregg, S. J. und K. S. W. Sing-Exeter, England, **Der Effekt einer Heißbehandlung auf die Oberflächeneigenschaften von Gibbsit. I. Adsorptions-Isothermen von Stickstoff und Sauerstoff. II. Isothermen von Tetrachlorkohlenstoff-Dampf.** (J. Phys. Coll. Chem. I. **55**, 592, 1951), (5 S.); II. **55**, 597, 1951). 7 (7 S.)

Durch Hitzebehandlung nimmt die Oberflächenaktivität von Gibbsit bis zu 410° C stark zu; dann allerdings zeigt sich bei noch höheren Temperaturen ein Nachlassen der Aktivität. Bei einer über 1000° C erfolgten Behandlung wird die Adsorption von Stickstoff so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Die Sauerstoff-Isothermen zeigen im Gegensatz zu denen des Stickstoffs bei hohen Drucken eine Hysteresis-Krümmung, bei niedrigen Drucken hingegen sind sie den Isothermen des Stickstoffs recht ähnlich. — Die Aktivität des Gibbsits gegenüber Tetrachlorkohlenstoff zeigt an Hand der Isothermen zwei deutlich durch die Temperaturbereiche von 300° bis 450° und von 480° bis 1000° gekennzeichnete Bereiche.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Foster, A. G., **Sorptionshysteresis: I. Einige Faktoren, die die Gestalt der Hysteresis-Kurve bestimmen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 638, 1951). (5 S.)

Als solche Faktoren wurden die Temperatur und der Moleküldurchmesser des Adsorbates gefunden. Nach Ansicht des Verfassers kann die Tatsache, daß die Größe der Hysteresis-Schleife mit steigender Temperatur kleiner und bei größeren Moleküldurchmessern größer wird, nicht einfach mit der „Tintenfaß-Theorie" (d. i. Theorie der offenen Poren) erklärt werden. Es wurden die Adsorptionsisothermen von Propylamin, tertiärem Butylamin und Amylamin an Silikagel miteinander verglichen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Innes, W. B., R. B. Ohney und H. H. Rowley-Iowa City, **Adsorptionsisothermen von Benzol- und Methanoldampfgemischen an aktiver Kohle bei 25° C.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1324, 1951). (10 S.)

Nach einem früher [J. Phys. Coll. Chem. **51**, 1154, (1947)] beschriebenen Verfahren wurden Partialdruck- und Gesamtdruck-Adsorptionsisothermen des Dampfgemisches erhalten. Die zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche erforderliche Menge erwies sich als Funktion des Molenbruches und war in Übereinstimmung mit Berechnungen aus den mittleren Moleküldurchmessern. Die Isothermen wurden zur Berechnung des Spreitungsdruckes ausgewertet.

F. Hock (Gießen)

Rose, G. R. F., A. S. Weatherburn und C. H. Bayley-Ottawa, **Die Sorption synthetischer oberflächenaktiver Verbindungen durch Kohle-Schwarz.** (Text. Res. J. **21**, 427, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Die Adsorption einer Reihe von oberflächenaktiven Verbindungen (anionische, kationische und nichtionische) folgt nicht der Freundlichschen Adsorptionsisotherme. Trägt man den Logarithmus der adsorbierten Menge über dem Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration auf, so erhält man in vielen Fällen an Stelle einer Geraden eine Kurve, die nur oberhalb einer kritischen Konzentration (Knick in der Kurve) als Gerade angesehen werden kann. Die Knickstelle scheint annähernd der kritischen Konzentration der Mizellen zu entsprechen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Weil, H.-London, **Prinzipien und Praxis der chromatographischen Fabrikation.** (Chem. Ing.-Technik **23**, 422, 1951). ($2^3/_4$ S.)

Nach einem Überblick über die Entwicklung der industriellen Chromatographie und einem Hinweis auf Gas- und Schaumchromatographie wird eine radiale chromatographische Apparatur beschrieben, bei der an Stelle des Bandes bei der einfachen Säule eine Folge ringförmiger, konzentrischer Bänder auftritt. Gegenüber der Säule hat diese Apparatur den Vorteil der wesentlich größeren Ein- und Ausflußoberfläche, ferner ändern sich die Oberflächen der „theoretischen" Ringe in bestimmtem Verhältnis beim Strömen vom Mittelpunkt nach außen, so daß diese u. U. leichter zu isolieren sind als die stets gleichen „theoretischen" Platten innerhalb einer Säule. Zur Erzielung optimaler Bedingungen werden die einzelnen Behandlungsschritte nicht im gleichen Apparat sondern räumlich getrennt ausgeführt. Die Entfernung der einzelnen Zonen erfolgt mechanisch-automatisch. Es wird das Schema eines Fließbandes einer radialen chromatographischen Versuchsanlage wiedergegeben. Die die Wirtschaftlichkeit wesentlich erhöhende Wiederholung der chromatographischen Trennung kann z. B. in einer Folge kaskadenartig untereinander angeordneter radialer chromato-

graphischer Apparaturen erfolgen. — Die neu entwickelten chromatographischen Kombinationssäulen bestehen aus einer Reihe übereinander angeordneter zylindrischer Kammern, die zusammengesetzt eine ungehinderte Bildung eines einheitlichen Chromatogramms gestatten, die aber einzeln wie bei der radialen chromatographischen Apparatur mechanisch-automatisch ausgetauscht werden können. Trotz dieser Fortschritte der Säulenchromatographie ist die radiale Chromatographie, insbesondere bei Verarbeitung größerer Mengen, als das wirtschaftlichere Verfahren anzusehen.

E. Krücke (Marburg Lahn)

Cremer, E. und R. Müller-Innsbruck, **Trennung und Bestimmung von Substanzen durch Chromatographie in der Gasphase.** (Z. Elektrochem. **55**, 217, 1951). (3 S.)

Es wird die vollständige chromatographische Trennung von Acetylen-Äthylen, Kohlendioxyd-Acetylen sowie Äthylen-Propylen beschrieben. Die Registrierung der Konzentration der durch die (mit Kieselgel oder Aktivkohle beschickte) Adsorptionssäule durchtretenden gasförmigen Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit erfolgt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit im Gasstrom hinter der Adsorptionssäule mit Wasserstoff als Trägergas (s. Z. Elektrochem. **55**, 66 (1951). — Die Durchbruchszeit ist für eine adsorbierte Substanz charakteristisch und erlaubt damit ihren qualitativen Nachweis. Mit sehr feinporigem Adsorbens läßt sich die früher gefundene beträchtliche Abhängigkeit der Durchbruchszeit vom Mengenverhältnis der Komponenten völlig zum Verschwinden bringen. — Es werden mehrere Methoden zur Bestimmung der Energiegröße $\Delta\lambda = RT \ln t_2/t_1$ angegeben. (t_2, t_1 sind die Zeiten, um die bei den jeweiligen Substanzpaaren der Durchbruch gegenüber dem Durchsatz bei fehlender Adsorption verzögert wird.) Bei linearem Zusammenhang zwischen Konzentration und Galvanometerausschlag stellen die gemessenen Kurven Konzentrations-Zeitkurven dar, durch deren Integration die Mengen der durchtretenden Substanzen quantitativ bestimmt werden können (Meßgrenze 10^{-5} g).

E. Krücke (Marburg/L.)

Brandt, W.-Heidelberg, **Über die Bestimmung von Adsorptionszeiten von Gasmolekülen an Metalloberflächen nach einer Strömungsmethode.** (Z. Elektrochem. **55**, 652, 1951). (2 S.)

Da das als Akkommodationskoeffizient bezeichnete Verhältnis zwischen tatsächlich von einem Molekül auf eine Wand übertragener und maximal übertragbarer Energie aus der Wärmeleitung dünner Drähte bestimmt wird, sollte auch die Adsorptionszeit an solchen Drähten gemessen werden. Dazu ließ man ein Gas durch eine Kapillare strömen, einmal ohne, einmal mit eingelegtem Draht. Aus dem sich aus dem anfänglichen Druckanstieg am Ende der Kapillare ergebenden „Diffusionskoeffizienten" und den geometrischen Verhältnissen wurde die mittlere Molekülgeschwindigkeit und aus dem Vergleich mit der Maxwellgeschwindigkeit die Adsorptionszeit berechnet. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionszeit für Äthan, Äthylen und H_2 an Pt-Cu-Legierungen und von Cl an Pt zwischen 0° und 100° C gemessen, die bei kontaktkatalytischen Vorgängen interessiert.

F. Hock (Gießen)

Theimer, O.-Graz, **Über die „maximale Oberflächenkonzentration x" adsorbierter Moleküle.** (Z. Elektrochem. **55**, 709, 1951). (7 S.)

Die verschiedentlich experimentell gefundene Abhängigkeit von x von Temperatur usw. wird dadurch erklärt, daß eine Isotherme, die gar nicht einer der geläufigen Formeln gehorcht, in eine solche gezwungen wurde. Ausgehend von Sommerfelds Zustandsgleichung, die unter Voraussetzung von ausschließlich Zweierstößen abgeleitet ist, wird eine im Gegensatz zur Langmuirschen Formel auch die zwischenmolekularen Kräfte berücksichtigende Isotherme für bewegliche Adsorption entwickelt. Für lokalisierte Adsorption wird eine Erweiterung der Ableitung der Langmuirschen Isothermen vorgenommen, durch die auch die zwischenmolekularen Kräfte in ihrer wesentlichsten Auswirkung berücksichtigt werden. Das x der bisherigen Formeln wird durch das temperaturabhängige x* ersetzt, in dem das konstante x enthalten ist. An einem Zahlenbeispiel wird der Unterschied gegenüber der bisherigen Berechnung gezeigt. Die sonst zur Erklärung der Veränderlichkeit von x herangezogene Inhomogenität der Oberfläche wird als weiterer Grund für die Vortäuschung dieses Effektes anerkannt.

Fr. Hock (Gießen)

Pierce, C., R. Nelson u. a., **Adsorption von Wasser durch Kohle.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4551, 1951). (6 S.)

Bei verschiedenartigen Kohlen wurden Adsorptionsisothermen für Wasserdampf gemessen. Die resultierende Adsorptionswärme ist anfänglich fast null und wird bei stärkerer Bedeckung durch Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen positiv. Die bei höheren Temperaturen beobachtete anfänglich stark negative Wärmetönung wird einer Reaktion zwischen Kohle und Wasser zugeschrieben, die auch noch bei Zimmertemperatur vor sich geht, und als deren Produkte CO_2 und H_2 nachgewiesen wurden. Der dabei entstehende C-O-Komplex aktiviert die Kohle für Wasseradsorption. Porenfreie Kohle adsorbiert im Vergleich zu anderen Dämpfen nur sehr wenig Wasser. Nur Kohlen mit sehr feinen Kapillaren adsorbieren bei relativen Drucken unter 0,9 größere Mengen. Die Füllung dieser Kapillaren erzeugt eine Stufe in der Isotherme. Bei sehr feinkörnigen Rußen bilden auch die Zwischenräume der Partikeln solche Kapillaren.

F. Hock (Gießen)

Young, D. M.-Amherst, Mass. USA., **Berechnung des Adsorptionsverhaltens von Argon auf oktaedrischem KCl.** (Transact. Far. Soc. **47**, 1228, 1951). (5 S.)

Die von Orr für die (100)-Fläche des KCl durchgeführte Berechnung der Adsorptionswärme von Argon wird auf die (111)-Fläche angewandt, da sich vorwiegend von solchen Flächen begrenzte Kristalle herstellen lassen, an denen die Rechnung experimentell geprüft werden soll. Das van der Waalssche, das Coulombsche und das nach Born und Mayer berechnete Abstoßungspotential werden zum Gesamtpotential zusammengefügt, das für verschiedene mögliche Lagen auf dem Kristall berechnet wird, um daraus die Adsorptionswärme zu bestimmen. Die Arbeit soll weitergeführt werden.

Fr. Hock (Gießen)

b) Oberflächeneigenschaften

Jaenicke, W.-Heidelberg, **Der Anlaufvorgang des Silbers in wäßrigen Lösungen und die Eigenschaften der Anlaufschichten.** (Z. Elektrochem. **55**, 186 1951). (7 S.)

Es werden Bildung und Eigenschaften von Deckschichten untersucht, die bei Einwirkung wäßriger Halogen- und Schwefellösungen auf Silber entstehen. Die Überspannung der korrodierenden Silberelektrode gegen eine ruhende wird gemessen. Die Anlaufgeschwindigkeit in Brom- und Jodlösungen ist anfangs nur durch

die Diffusion innerhalb der Lösung begrenzt und proportional der Halogenkonzentration. Nach Bildung kompakter Schichten wird sie konzentrationsunabhängig und folgt einem parabolischen Gesetz. Beim Silbersulfid wird die Anlaufgeschwindigkeit durch eine der Reaktionen an der Phasengrenzfläche bestimmt. Sie ist proportional der Schwefelkonzentration, jedoch weitgehend unabhängig von der Schichtdicke. — Die Überspannung bei deckschichtfreiem Silber entsteht dadurch, daß es als Mischelektrode wirkt, wobei die zweite Elektrodenreaktion die Reduktion des Halogens oder Schwefels ist. Nach Bildung der Schicht steigt die Überspannung bei Silbersulfid und sinkt bei den Silberhalogeniden. Sie kann aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten annähernd berechnet werden. Die Beobachtungen sind zu deuten, wenn Silbersulfid als überwiegender Elektronenleiter, die Silberhalogenide als überwiegende Kationenleiter mit einem kleinen Metallüberschuß angesehen werden. Die Leitfähigkeitsanteile werden mit Hilfe der Wagnerschen Anlauftheorie abgeschätzt. Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten übertrifft die von Einkristallen um etwa 2 Zehnerpotenzen. (Zusammenf. d. Verf.)

E. Krücke (Marburg/L.)

Davies, J. T.-London, **Stabile Kontaktpotentiale an der Grenzfläche Öl-Wasser.** (Z. Elektrochem. **55**, 559, 1951). (2 S.)

Bei der Messung des Kontaktpotentials ΔV einer Öl-Wasser-Grenzfläche wird häufig ein Absinken von ΔV mit der Zeit beobachtet. Ionenspuren diffundieren so lange aus dem Wasser in das Öl, bis diese „Gegenionen" bei Gleichgewichtskonzentration ΔV aufheben. In Ölen wie Petroläther (spez. Widerstand $\sim 10^{16}$ Ohm ·cm) sind die Gegenionen unlöslich und vermögen daher keine Doppelschicht aufzubauen. Andererseits fließt dann aber nur ein sehr geringer Strom durch die Ölphase, so daß eine Wechselstrommessung von ΔV mit einer schwingenden Platte erforderlich wird. Die Versuchsanordnung wird ausführlich beschrieben. Während die Potentiale bei einer unlöslichen quaternären Ammoniumbase an der Öl-Wasser-Grenze mit denen an Luft-Wasser erhaltenen völlig übereinstimmen, haben Proteine und Polypeptide i. a. an der Öl-Wasser-Grenzfläche niedrigere Potentiale. Eine p_H-Abhängigkeit erlaubt Rückschlüsse auf die Anordnung der einzelnen Molekülgruppen bei den beiden Grenzflächentypen.

E. Krücke (Marburg/L.)

Vetter, K. J.-Berlin-Dahlem, **Zur Stromaktivierung von passivem Eisen in Salpetersäure.** (Z. Elektrochem. **55**, 675, 1951). ($8^1/_2$ S.)

Auf Grund der berechneten Anreicherung von salpetriger Säure bei kathodischem Stromfluß, für die die Zeitkonstante aus den unterrheobasischen Oszillogrammen ermittelt wird, ergibt sich die Möglichkeit einer quantitativen Behandlung der Akkommodationserscheinungen. Die Stromdichte-Potentialkurven der Passivitätsschichtreduktion erlauben die Zuordnung von aktiven Flächenanteilen zu allen Punkten der Potential-Zeit-Oszillogramme der Aktivierung. Daraus läßt sich die für die Reduktion benötigte Elektrizitätsmenge in Abhängigkeit vom aktiven Flächenanteil und damit die Schichtdicke der Passivitätsschicht bestimmen. Der Wert (23 AE) stimmt mit der unteren Grenze von optischen Meßwerten (Tronstad 1934, 20—80 AE) überein. Über die chemische Zusammensetzung der Passivschicht kann auf Grund der behandelten Beobachtungen nichts ausgesagt werden.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Schmid, G. und H. Schwarz-Stuttgart, **Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme. IV. Dialysepotentiale.** (Z. Elektrochem. **55**, 684, 1951). (6 S.)

Unter vereinfachten experimentellen Bedingungen (nur KCl-Lösungen, relativ verdünnt, feinporige Systeme) stimmen die gemessenen Dialysepotentiale bei wechselnder Konzentration für Kolloidummembranen abgestufter Porengröße und elektrochemischer Aktivität bis auf wenige mV genau mit den Werten überein, die aus den Leitfähigkeitsdaten der gleichen Membranen errechnet werden. Abweichungen lassen sich u. a. auf die Heteroporosität der Membranen zurückführen. Wesentlicher Erfolg: Einheitliche Behandlung verschiedenartiger Erscheinungen (Leitfähigkeit, Dialysepotential, elektrokinetische Erscheinungen) mittels einer einzigen Membrankonstanten A (Festionenkonzentration, III. Mitt. 1951). Festionenkonzentration = Selektivitätskonstante (Meyer-Sievers).

G. Haase (Frankfurt/Main)

Hassialis, M. D. und C. G. Myers-New York, **Kollektorbeweglichkeit und Bläschenkontakt.** (Mining Engineering, November 1951, 961). ($7^3/_4$ S.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Mechanismus der Bildung des Kontaktwinkel-Gleichgewichtes im Flotationssystem feste Phase/adsorbierte Molekeln/Luftblase innerhalb der zur Erreichung dieses Gleichgewichtes erforderlichen „Induktionszeit" (induction time, bubble contact time). Verff. nehmen an, daß infolge des von der angelagerten Luftblase ausgehenden Kraftfeldes eine Änderung der Molekularbewegung der Kollektor-Molekeln auf der Oberfläche der festen Phase erfolgt, die zu einer Anreicherung dieser Molekeln an der Berührungsstelle mit der Luftblase bis zu einem kritischen Betrag führt, bei dessen Überschreitung der Gasdruck der Luftblase imstande ist, die Flüssigkeitshülle zu durchbrechen und den unmittelbaren Kontakt der Luftblase mit der kollektorbedeckten Oberfläche der festen Phase herzustellen. Verwendet wurde besonders präparierter Bleiglanz bzw. Tonerde als feste Phase und Xanthate als Kollektor. Die mikroskopische Verfolgung der Lichtstreuung an und in der Nähe der Berührungsstelle bestätigt die theoretischen Anschauungen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Michaels, A. S. und E. A. Hauser Mass.-Inst. Inst. Technol. Cambridge, **I. Zwischenschicht-Spannung bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. II. Zwischenschicht-Eigenschaften von Kohlenwasser-stoff-Wasser-Systemen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 408, 1951). ($13^1/_2$ S.)

Bei der Untersuchung des Systems Benzol-Wasser wurde gefunden, daß bei einer Druckerhöhung von 1 bis 700 Atm. bei Temperaturen im Bereich von 45 bis 100° C die Zwischenschichtspannung 1,5 bis 2,8 dyn/cm abnimmt; die Zwischenschichtpannung selbst fällt von 33 dyn/cm bei 20° C auf 27,5 dyn/cm bei 100°, wobei der Druck mit 674 Atm. konstant geblieben ist. Bei dem System Dekan-Wasser wurde die Temperaturspanne höher, d. h. zwischen 81 und 132° C gewählt; hier erhöht sich die Zwischenschichtspannung um 0,8 bis 2,8 dyn/cm entsprechend der Druckerhöhung um 1 bis 700 Atm.; die Tension erreicht ein Maximum bei etwa 350 Atm., dann allerdings fällt sie mit weiter steigendem Druck bis 700 Atm., alles bei Temperaturen bei nur 60° C; wenn man bei dem Temperaturintervall von 20 bis 100° C die Zwischenschichtspannung selbst untersucht, so fällt die von ca. 47 auf ca. 38 dyn/cm.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Rose, W. E. und W. F. Seyer-Univ. Calif. Los Angeles, **Die Zwischenschichtspannung einiger Kohlenwasserstoffe gegenüber Wasser.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 439, 1951). (8 S.)

Mit der Differential-Blasendruck-Methode wurden die Zwischenschicht-Spannungen von trans-Dekahydronaphthalin, cis-Dekahydronaphthalin, Zyklohexan, Dekan und Oktan gegenüber Wasser zwischen 20 und 70° untersucht und Werte gefunden, die lineare Funktionen der Temperaturen zu sein scheinen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Wadsworth, M. E., R. G. Conrady und M. A. Cook-Utah, **Kontaktwinkel und Oberflächenbedeckung für Kaliumäthylxanthat an Bleiglanz nach der „Free Acid Collector"-Theorie.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1219, 1951). ($11^3/_4$ S.)

Nach der genannten Theorie von Cook (z. B. J. Phys. Coll. Chem. **54**, 445, 1950) ist bei Flotation mit Xanthaten das eigentliche Flotationsmittel („Collector") die durch Hydrolyse des Salzes entstehende, auf den Mineralpartikeln adsorbierte freie Säure. Die vorhandene freie Säure steht in Zusammenhang mit dem p_H-Wert der Lösung. Durch die Konzentration an freier Säure wird deren adsorbierte Menge und daraus wieder die Oberflächenbedeckung der Bleiglanzpartikeln bestimmt. So hängt die Oberflächenbedeckung mit dem p_H der Lösung zusammen. Andererseits wurde eine starke Abnahme des Randwinkels mit steigendem p_H experimentell festgestellt. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen dem belegten Bruchteil θ der Oberfläche und dem Randwinkel φ. Er ist linear; $\theta = a\varphi + b$. Die Konstanten a und b können aus der Abhängigkeit des Randwinkels φ vom p_H ermittelt werden.

H. Corte (Mannheim)

Hirst, W. und J. K. Lancaster, **Die Wirkung von Wasser auf die Reaktion zwischen Stearinsäure und feinen Pulvern.** (Transact. Far. Soc. **47**, 315, 1951). ($7^1/_4$ S.)

Es wurde die Reaktion zwischen in Phenol gelöster Stearinsäure und den zuvor evakuierten Pulvern TiO_2, SiO_2, TiC, SiC, Cu, Cu_2O, CuO, Zn und ZnO einmal in völlig wasserfreier Lösung, zum anderen in Spuren Wasser enthaltender Lösung und schließlich auch mit Pulvern, die oberflächlich eine feine Schicht Wasser besaßen, bei 18° untersucht. Es konnten drei Arten von Reaktionen festgestellt werden. Bei TiO_2, SiO_2, TiC und SiC war der Verlauf der Desorptionsisotherme deutlich der einer physikalischen Absorption für die Aufnahme der Stearinsäure durch das jeweilige Pulver; die Anwesenheit von Wasser, sei es im Lösungsmittel oder an den Pulvern haftend, hat lediglich eine Verringerung der Menge an aufgenommener Stearinsäure zur Folge. Bei der zweiten Gruppe von Pulvern, Cu, CuO_2, CuO und Zn, trat in völlig trockenem Zustand ebenfalls zunächst eine reine physikalische Absorption ein, Wasser jedoch leitete eine chemische Reaktion ein, wobei diese mit der Menge des Wassers, wenigstens zu Anfang, stärker wurde; bei Cu-O erhöhte die Anwesenheit von 1 Teil Wasser auf 10^5 Teile Substanz die Menge der aufgenommenen Stearinsäure (während der ersten zwei Stunden) um das Fünfzehnfache gegenüber den Verhältnissen bei völlig trockenen Komponenten. Das ZnO reagierte auch schon in völlig trockenem Medium mit der Stearinsäure; schon kleine Mengen Wasser vermehrten das Ausmaß der chemischen Reaktion beträchtlich. Es scheint für alle Metalloxyde und Fettsäuren zuzutreffen, daß winzige Mengen Wasser die chemische Reaktion zwischen ihnen stark fördern; dabei hängt das Ausmaß der Reaktion von der Art des Metalls und wahrscheinlich auch von der Besonderheit des Oxydfilms auf dem Metall ab. Bei den vorliegenden Versuchen war auf eine etwa vorzunehmende Entfernung des Oxydfilms von den Metallpulvern kein Gewicht gelegt worden. Es konnte auch festgestellt werden, daß zwischen verschiedenen Oxyden des gleichen Metalls erhebliche Unterschiede im Verhalten gegenüber der Fettsäure bestehen. — Die Menge an Stearinsäure, die von den Pulvern aufgenommen wurde, wurde nach der bekannten Langmuirschen Methode durch Messung der Konzentrationsänderung der Lösung beim Inberührungbringen mit den Pulvern ermittelt; dabei ist zu berücksichtigen, daß nach dieser Methode kein Unterschied festzustellen ist zwischen der Fettsäure und einer durch chemische Reaktion entstandenen Metallseife, die sich im Lösungsmittel löst.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Nevin, C. S., P. M. Althouse und H. O. Triebold, **Messungen der Oberflächenspannung von Methylestern einiger gesättigter Fettsäuren.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 325, 1951). (3 S.)

Mit Hilfe der von A. Ferguson und S. J. Kennedy (Proc. Phys. Soc. London **44**, 511, 1932) angegebenen, nur einige mm^3 Substanz benötigenden Mikromethode wird die Oberflächenspannung von Methylestern gesättigter Fettsäuren von C_6 bis C_{18} bei 40°, 60° und 80° C mit einer Genauigkeit von ± 0,15 dyn/cm gemessen. In Übereinstimmung mit dem Befund bei anderen homologen Reihen zeigt sich eine (nahezu lineare) Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur. Bei Zunahme des Molgewichts der Methylester nimmt auch die Oberflächenspannung zu. Die experimentellen Parachor-Werte stimmen mit den auf Grund der Daten von T. W. Gibling, J. Chem. Soc. London **1941**, 299, berechneten Werten gut überein.

E. Krücke (Marburg/L.)

d) Heterogene Katalyse

Holmes, J. und G. a. Mills-Linwood, Penns., **Alterung eines Bentonit-„Crack"-Katalysators in Luft oder Dampf.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1302, 1951). (18 S.)

Die technisch bedeutsame Verminderung der Wirksamkeit der in letzter Zeit viel zur Erdölraffination verwendeten Tonkatalysatoren wurde untersucht. Die Proben wurden in Luft oder Wasserdampf längere Zeit Temperaturen bis 850° C ausgesetzt, wobei die katalytische Wirksamkeit und die durch Stickstoffadsorption gemessene spezifische Oberfläche stark abnahmen, auch wenn die Dichte noch praktisch konstant blieb. Eine allgemein gültige Beziehung zwischen Oberfläche und Wirksamkeit wurde nicht gefunden. Die Proben unterschieden sich individuell. Die röntgenspektrographisch festgestellten Änderungen des Kristallgitters standen in keiner Beziehung zur Katalysatorwirkung.

Fr. Hock (Gießen)

Reitlinger, O.-Newport, USA., **Erhöhung des Wirkungsgrades von Katalysatoren für Gasreaktionen.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 1, 1952). ($1^3/_4$ S.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, das den Wirkungsgrad fester, nicht flüchtiger Katalysatoren ohne Behinderung des Gastransportes dadurch erhöht, daß die pulverförmige Katalysatorsubstanz ohne Druck und ohne Beimischung eines Bindemittels auf imprägnierten Körnern befestigt wird. Die Pulverteilchen haften durch adsorbiertes Wasser und die Aggregate sind schüttfest. Die Kontaktmasse weist in dem von ihr ausgefüllten Reaktionsraum weite, dem Durchfluß der Gase dienende Zwischenkornkanäle und ein Netzwerk von Kanälen in den Zwischenräumen der einzelnen Pulverteilchen auf. Letztere sollen eine möglichst große katalytisch wirksame Oberfläche je Volumeinheit und

möglichst kurze und weite Gasdiffusionswege zu den inneren Kontaktoberflächen herbeiführen. — Es wird die Herstellung eines Eisenoxyd-Katalysators, der im HCl-Strom erhitzt, unter Verfestigung Eisenoxychlorid bildet, und seine Verwendung zum Chlorieren von Methan bzw. Äthylen oder Acetylen, sowie die Herstellung von Aceton aus Acetylen und Wasserdampf sowie die Hydrierung von CO (nach Fischer-Tropsch) beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Težak, B.-Zagreb, **Methorik bei der Fällung aus konzentrierten Elektrolytlösungen. I. Effekt der ein- und zweiwertigen Kationen der Sulfatkomponente auf die Peptisation des Bariumsulfats mit Überschuß von Bariumchlorid.** (Archiv kem. **23**, 30, 1951). (16 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

Die Peptisation des Bariumsulfats wurde tyndallometrisch bestimmt in Fraktionen, die durch das Digerieren des Bariumsulfat-Niederschlages mit Wasser vorbereitet wurden, wobei die gröberen Teilchen mittels einer Zentrifuge sedimentiert wurden. Die $BaSO_4$-Niederschläge wurden aus Bariumchlorid-Lösungen mit konzentrierten Lösungen von Sulfaten der ein- und zweiwertigen Kationen gefällt. Es konnte gezeigt werden 1. daß die Peptisation bei Überschuß von Bariumchlorid groß ist, während sie bei Überschuß der Sulfat-Komponente verschwindend klein wird; 2., daß bei einer stufenweisen Verminderung der Fällungskomponenten die Peptisation plötzlich im Bereiche der 0,05-normalen Konzentration der Sulfat-Komponente verkleinert wird; 3., daß bei Überschuß von Bariumchlorid die Peptisation durch die einwertigen Kationen der Sulfat-Komponente in der Reihenfolge: $Li^{\cdot} > H^{\cdot} > N^{\cdot} > K^{\cdot}$ beeinflußt wird, und 4., daß die zweiwertigen Kationen etwas stärkere Peptisationen hervorrufen als $Li^{\cdot}$, die Reihenfolge jedoch stark mit der Konzentration der Fällungskomponenten geändert wird. Die Erscheinungen wurden durch die eigenartige Oberfläche des $BaSO_4$-Kristallgitters erklärt, was an Modellabbildungen dargestellt wird.

E. Matijević (Zagreb)

Mirnik, M. und B. Težak-Zagreb, **Methorik der Fällungsprozesse. IV. Einfluß der Aktivität der Fällungsionen, der Konzentration des neutralen Elektrolyten und der Mischgeschwindigkeit auf die Bildung des Silberjodid-Niederschlages.** (Arhiv kem. **23**, 44, 1951). (15 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.) **V. Das positive Stabilitätsgebiet des Fällungssystems Silbernitrat-Natriumjodid.** (Arhiv kem. **23**, 59, 1951). (5 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

IV. Die Erscheinungen, die die Bildung des Silberjodid-Sols beeinflussen, wurden tyndallometrisch und potentiometrisch verfolgt. Es wurde gezeigt, daß eine kritische Aktivitätsgrenze der $Ag^{\cdot}$ besteht, die für die Stabilität des gebildeten Sols entscheidend ist. Diese Aktivitätsgrenze ist von der Konzentration des neutralen Elektrolyten abhängig und ändert sich von $p_{Ag} \sim 6{,}5$ bis auf $\sim 8{,}5$, wenn die Konzentration des zugesetzten $NaNO_3$ von 10^{-4} auf 10^{-1}-normal steigt. Diese Grenze ist verschieden, wenn sie in Solen in statu nascendi oder nach der Koagulation gemessen wird. Außerdem wurde festgestellt, daß in der Nähe von $p_{Ag} \sim 8$ ein bis jetzt unbekanntes Maximum in der Bildungsgeschwindigkeit eines sehr stabilen AgJ-Sils entsteht. Aus diesen Messungen ist ersichtlich, daß drei Fällungsvorgänge zu unterscheiden sind: a) der Gay-Lussacsche Flokulationsprozeß (Flokulation), b) der Prozeß der schnellen Bildung der groben Teilchen (wenn die Aktivität der Ag. in negativen Solen bis zu dem Werte $p_{Ag} < 6{,}6$ gesteigert wird), und c) der zeitlich definierte Prozeß der Bildung solcher Partikeln, die in einigen Stunden sedimentieren (Koagulation). Zuletzt wurde hervorgehoben, daß die Art der Mischung der Grundkomponenten von einem großen Einfluß sein kann. Es konnte gezeigt werden, daß bestimmte Prozesse, die ungefähr 5 Stunden dauern würden, durch das Mischen auf einige Minuten herabgesetzt wurden.

V. Bei der Bildung des positiven AgJ-Sols kann man Systeme unterscheiden, die in 1—2 Stunden koagulieren, und Systeme, die 1—2 Tage stabil bleiben. Solche Systeme wurden bei einer konstanten, sowie auch bei verschiedenen Konzentrationen des zugesetzten neutralen Elektrolyten ($NaNO_3$) untersucht. Bei einer konstanten Konzentration des neutralen Elektrolyten besteht eine scharfe Grenze zwischen dem stabilen und unstabilen Bereiche und der $Ag^{\cdot}$-Aktivität. Das gesamte Stabilitätsgebiet gegen den neutralen Elektrolyten ist bei den positiven Solen bedeutend kleiner als bei den negativen.

E. Matijević (Zagreb)

Moeller, Th. und Quinty, G. H.-Urbany-Illinois. **Beobachtungen über die seltenen Erden. LVI. Spektrophotometrische Studien über kolloides „Lanthan-Blau".** (J. Phys. and Coll. Chem. **54**, 315, 1950).

Stabile Sole von Lanthan werden aus Salzlösungen dieses Metalls erhalten, die unter reduzierenden Bedingungen in ein System von organischer Säure und Ammoniak eingebracht werden; keine blauen Sole entstehen bei Kombinationen, die Ameisensäure, Monochloressigsäure, Trichloressigsäure und Buttersäure enthalten. Die Acetat enthaltenden Sole zeigen ein charakteristisches, einziges breites Absorptionsband bei der spektrophotometrischen Untersuchung bei 580 mμ, die Propionat enthaltenden Sole ein solches bei 600 mμ. Die Intensität der Absorption verstärkt sich regelmäßig bei Konzentrierung der Lanthanionen; das Beersche Gesetz gilt nicht voll bei niedrigen Lanthankonzentrationen. Ytterbium und Samarium geben keine blauen Sole; Neodym gibt sowohl mit Acetat wie auch mit Propionat blaue Sole.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Typische Eigenschaften

Van Schuylenborgh, J.-Wageningen, **Das elektrokinetische Verhalten von frisch hergestelltem γ-AlOOH, α- und γ-$Al(OH)_3$.** (Recueil Trav. Chim. **70**, 985, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Die isoelektrischen Punkte auf verschiedene Weise hergestellter Al-Hydroxyde unterscheiden sich voneinander und von denen der natürlichen Mineralien. Ein Zusammenhang zwischen Röntgen-Beugungsbild, isoelektrischem Punkt und Phosphatadsorption wird aufgezeigt.

F. Hock (Gießen)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Ames, J. und A. M. D. Sampson-Stevenston, **Eine elektronenmikroskopische Studie an weichgemachter Nitrozellulose.** (J. Appl. Chem. **1**, 337, 1951). (4 S.)

Die Oberfläche von Filmen aus Nitrozellulose, die mit „castor-oil" und mit Dibutylphthalat weichgemacht war, zeigte bei Betrachtung im Elektronenmikroskop keine Spuren des Weichmachers. Die Oberfläche erscheint lediglich geschlossener als ohne Weichmacher.

H. Corte (Mannheim)

Landells, G. und C. S. Whewell-Leeds, **Herstellung und Eigenschaften regenerierter Zellulose, welche Vinylpolymere enthält.** (J. Soc. Dyers Col. **67**, 338, 1951). ($6^3/_4$ S.)

In Anlehnung an eine Methode von Lipson und Speakman (Nature **157**, 590, 1946) wird ein Monofil aus regenerierter Zellulose nach vorheriger Imprägnierung mit Ferrosalz mit einer wäßrigen Lösung des betreffenden Monomeren behandelt, welche Wasserstoffperoxyd enthält. — Der Erfolg wird nach der Gewichtszunahme beurteilt, die nach Extraktion des überschüssigen Monomeren festgestellt wird. Erhebliche Gewichtszunahmen treten ein bei Methylmethacrylat, Styrol und Acrylnitril-Styrolgemisch, geringe bei Acrylnitril und fast keine bei Methylvinylketon; bei Methacrylamid waren spezielle Bedingungen erforderlich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Vollmert, B.-Karlsruhe, **Ein Verfahren zur polymeranalogen Nitrierung von stark quellenden Polysacchariden wie Pektin und Stärke.** (Makromolekulare Chem. **6**, 78, 1951). (6 S.)

Die osmotischen und viskosimetrischen Messungen, wie man sie gewöhnlich bei den durch Acetylierung oder Methylierung gewonnenen Derivaten der Zellulose, des Glykogens und der Stärke insbesondere für Molekulargewichtsbestimmungen dieser Hochpolymeren anwendet, muß man bei Pektin, d. h. den Polyuronsäureestern, zweckmäßigerweise in Form von deren Nitrierungsprodukten vornehmen, da bei ihrer bekannten Alkaliunbeständigkeit die Polyuronsäureester bei Acetylierung und Methylierung stark abgebaut würden. Die Nitrate der Pektine und auch der Stärke sind infolge ihrer Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln leicht osmotischen und viskosimetrischen Messungen zugänglich; und zwar ist diese Bestimmungsart in organischen Lösungsmitteln exakter als diejenige in wäßrigen Lösungen der Polysaccharide selbst. Es wird nun eine Methode zur Nitrierung von Polysacchariden, insbesondere von Pektin, beschrieben, bei der aus einem Gemisch von Phosphorpentoxyd und reiner Salpetersäure im Hochvakuum Stickstoffpentoxyd direkt auf das zu nitrierende Präparat destilliert wird. Die Trennung erfolgt auf die gleiche Weise durch Destillation. Die Apparatur besteht aus zwei Schliffköpfchen, die miteinander durch einen kleinen Destillierbügel verbunden sind. Die Destillation geschieht so, daß man eines der beiden Kölbchen in einem Kältegemisch abkühlt. Die Reaktion selbst erfolgt während 12—24 Std. bei 0° bis — 5 C° im Kühlschrank. Für die Nitrierung von 0,5 g Substanz werden 5 ccm Salpetersäure benötigt. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 96 St. wird gezeigt, daß bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen kein Kettenabbau stattfindet.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Oberhauser, F., A. Morales und M. Paz Departamento de Química, Instituto Pedagogico, Universidad de Chile, Santiago, **Das Xanthogenat der Stärke und seine Anwendung in der analytischen und industriellen Chemie.** (Anales Facultad de Filosofía y Educación, Secc. Química, IV, 39, Santiago de Chile 1951). (Spanisch.)

Mittels Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkalischen Stärkekleister (bestes Mengenverhältnis: Stärke 20, NaOH 1, CS_2 3, Wasser 1000 Teile) erhält man Stärkexanthogenat, eine gelbe, schwach alkalische, wasserlösliche Flüssigkeit, aus der sich beim Erhitzen, bei Zusatz starker Säuren und nach längerem Stehen Schwefel und Schwefelwasserstoff abscheiden, die aber in der Kälte und stark alkalischer Reaktion sehr beständig ist. Die Analyse ergibt folgende Formel:

$$S = C\begin{matrix} S - Na \\ O - C_6H_9O_4 \cdot 5\,C_6H_{10}O_5. \end{matrix}$$

Dieser Stoff kann in der analytischen Chemie nicht nur als bequemes Rohmaterial zur Herstellung von Schwefelwasserstoff sondern auch zur qualitativen Trennung der Metalle dienen, da nicht nur Kobalt und Nickel damit verschieden gefärbte Niederschläge bilden, sondern auch die Farben der mit Blei-, Kupfer-, Wismut- und Zinnsalzen erhaltenen Niederschläge von denen der entsprechenden, mit H_2S erzielten Präzipitate verschieden sind. Die anwesenden Anionen haben keinen Einfluß auf diese recht empfindlichen Reaktionen, deren Ausfall nur von freien Säuren und Basen gestört wird. — Außerdem kann das Stärkexanthogenat auch an Stelle der aus Zellulose bereiteten Viskose zur Herstellung von Kunstfasern und Kunststoffen dienen. Zu diesem Zweck wird das oben angeführte Mengenverhältnis derart verändert, daß nur 12,5 Teile Wasser zur Anwendung kommen. Nach Beendigung der Reaktion (nach nur 1—2 Stunden, also viel rascher als beim Zellulosexanthogenat) werden 5—10% Harnstoff zugesetzt und kurze Zeit bei 40—50° homogenisiert. Durch Präzipitieren mit Alkohol oder Aceton entstehen aus dieser Mischung eine kautschukartige Masse und beim Ausdrücken durch Düsen in eine 7—12%ige, natriumsulfathaltige Schwefelsäure Fäden, die nach Waschen und Trocknen sowohl im Aussehen als in der Resistenz durchaus den Viskosekunstseidefasern ähneln.

P. Meyer (Santiago)

d) Elastomere

Gregory, J. B.,-Watertown, Mass., **Silicon-Kautschuk; Literatur-Übersicht.** (Rubber Age **70**, 211, 1951). ($4^3/_4$ S.)

Mit 88 Literaturhinweisen wird eine Übersicht über Konstitution, technische Zubereitung, Mischen, Vulkanisieren, physikalische und chemische Eigenschaften sowie typische Anwendungsweisen von Silicon-Kautschuk gegeben.

L. Hock (Marburg/L.)

Leaman, L.-Brockton, **Die Rheologie von Kautschuklösungen und -suspensionen. 1. Kautschuk-Lösungsmittelsysteme.** (Rubber Age **69**, 699, 1951). (7 S.)

Auf die große Bedeutung der Fließeigenschaften der in der Technik angewandten Kautschuklösungen — dünne Zemente bis dicke Pasten — wird hingewiesen. Diese Eigenschaften stellen ein Gleichgewicht zwischen plastischen und elastischen Eigenschaften dar. Die Kontrolle dieser Eigenschaften geschieht mit dem Viskosimeter, wobei denjenigen Instrumenten der Vorzug zu geben ist, die mit veränderlichen Scherbeträgen und Scherkräften arbeiten, z.B. dem Brockfield-Viskosimeter mit rotierendem Zylinder. Es folgt eine sehr umfassende Zusammenstellung der bis 1950 veröffentlichten rheologischen Arbeiten, hiernach eine Beschreibung des Brockfield-Viskosimeters und seiner Anwendung. Eine Reihe von Versuchen, die mit dem Instrument ausgeführt wurden, wird beschrieben und an Hand von Kurven erläutert. Newtonsches und nichtnewtonsches Verhalten, wahre und Pseudoplastizität werden in Bezug zur Verarbeitbarkeit der betrachteten Lösungen gesetzt.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Rostler, F. S.-Oildale (Cal.), **Die Ko-Koagulation von Kautschuk und Streckungsmitteln.** (Rubber Age **69**, 559, 1951). ($19^1/_2$ S.)

Über das Thema sind viele irrige Meinungen im Umlauf. Es handelt sich dabei um die Streckung von Kautschuk durch geeignete Petroleumprodukte. Der Verfasser als einer der erfahrensten auf diesem Gebiet gibt eine umfassende Literaturzusammenstellung und berichtet über einige bisher nicht veröffentlichte Arbeiten, ausgehend vom Jahre 1936, wo die Erforschung der Streckungsmittel auf Petroleumbasis ihren Ausgang nahm bis zur heutigen Technik der Streckung von Natur- und synthetischem Kautschuk mit Naftholen und der Ko-Koagulation von Latizes und Streckungsmitteln. Eingehendere Experimentalarbeiten der Erprobung von Naftholen in Naturlatex folgen, die an der Universität Wien und in den Semperitwerken ausgeführt und später in USA auf Bunalatex übertragen wurden. Es folgen ausführliche Beschreibungen über die Natur der Streckungsmittel, die Technik ihrer Anwendung und die in den Gummimischungen erzielten physikalischen Eigenschaften.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Thirion, P.-Paris, **Beziehungen zwischen den Strukturen und der Elastizität der Kautschuke.** (Rev. génér. Caoutch. I. **27**, 267, 1950). (7 S.) — II. **27**, 404, 1950). (5 S.)

I. In Anbetracht, daß zwischen den verschiedenen Arten des Aufbaues des Kautschuks und seinen hauptsächlichen mechanischen Eigenschaften, insbesondere seiner hohen Elastizität, sehr enge Beziehungen bestehen, wurde versucht, zunächst einmal die Schwierigkeit zu überwinden, die darin besteht, die verschiedenen Strukturtypen, wie sie nebeneinander existieren können, zu identifizieren. Zu den Arten des Kautschuks mit einer amorphen Molekularstruktur gehören die Hochpolymeren mit einer linearen Kette (Rohkautschuk) und die Hochpolymeren mit einem tridimensionalen Netz an Bindungen (vulkanisierter Kautschuk); während im ersten Falle intermolekulare Kräfte kaum vorhanden sind (höchstens als van der Waalsche Kräfte), und daher im wesentlichen Plastizität vorherrscht, geben im zweiten Falle die intermolekularen Bindungen das Bild der Elastizität; allerdings ist die unerläßliche Voraussetzung für eine hohe Elastizität, daß diese Bindungen immer noch verhältnismäßig schwach sind, so daß sie einer Flexibilität der linearen Molekularketten keinen Widerstand entgegensetzen. Eine weitere Form der Molekularstruktur ist die kristalline, so wie sie durch neuere Untersuchungen von ausgezogenem Kautschuk (Fäden) im Röntgendiagramm gefunden worden ist; man nimmt heute an, daß die Kristallitbildung die verstärkende Wirkung der Vulkanisation erhöht. So konnte bei der Polyisoprenkette eine „Cis" -und eine „Trans"-Form der Kristallite, ähnlich aber auch beim Naturkautschuk, beim Polybutadien und Polychloropren, festgestellt werden. Man kennt auch eine kolloide Struktur des Kautschuks, wie sie natürlich schon im Latex vorliegt und über diesen die natürliche Vorläuferin der zuvor genannten festen Erscheinungsformen des Kautschuks darstellt; auch wenn ein großer Teil der dispergierten Teilchen durch Koagulation und Trocknung in feste Form übergegangen sind, können immer noch kolloide Partikelchen, etwa 1 Mikron groß, insbesondere in aus Latex direkt hergestelltem Gummi, festgestellt werden. Hierher gehört auch die Theorie, die dem Kautschuk eine Zweiphasen-, Sol—Gel-Struktur zuspricht; im Elektronenmiskroskop zeigt sich beim Bombardement von Naturkautschukfasern eine Sol- und eine Gel-Fraktion (bei 9600facher Vergrößerung). Schließlich darf die Struktur der Füllmittel des Vulkanisationsgemisches nicht außer acht gelassen werden.

II. Auf Grund der zuvor erläuterten Theorien über die Struktur der kautschukbildenden Moleküle muß man zu dem Schluß kommen, daß die hohe Verformbarkeit und die bleibende Elastizität des Kautschuks vor allem seiner amorphen Molekularstruktur zuzuschreiben ist. Für die ideale Elastizität gibt die Kinetik folgende Formel an: $G = N\,k\,T$ (k bedeutet die Konstante nach Boltzmann, T die absoluten Temperaturgrade, N die Zahl der zwischen zwei aufeinander folgenden Kupplungspunkten des tridimensionalen Systems eingeschlossenen Kettensegmente (auf die Volumeneinheit gerechnet). Man sieht, daß N der charakterisierende Faktor für die Struktur des Molekularnetzes ist, und daß die Dehnbarkeit des Materials allein von diesem Faktor und daneben auch von der Temperatur abhängig ist. Die Fälle von nicht idealer Elastizität sind einmal gegeben bei irreversibler Abfluß-Hysteresis durch Zerstörung der molekularen Struktur; dann im Falle der durch molekulare Diffusion (viskoelastische Hysteresis) entstehenden, verzögerten Elastizität. — Die elastische Irreversibilität, wie sie beim sog. Kriecheffekt, bei der Dauerstarre und beim Weichwerden unter wiederholter Deformation zum Ausdruck kommt, hängt von kolloiden Strukturen der Kautschukarten ab; diese kolloiden Strukturen können durch Kristallisation der Kautschukkohlenwasserstoffe, aber auch durch die Partikelchen der Füllstoffe hervorgerufen werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Martinon, P., **Studium der internen Friktionsphänomena bei gewöhnlichen und verbesserten Naturkautschuken.** (Rev. génér. Caoutch. **27**, 469—473, 1950) (4 S.)

Das dynamische Verhalten eines Vulkanisates steht im direkten Verhältnis zu der Versuchstemperatur, der Dauer der Vulkanisation, der Plastizität der Mischung, der Art und der Menge des Beschleunigers und dem Gehalt an Schwefel. Beim verbesserten Kautschuk, der vor allem Gegenstand der vorliegenden Studie war, ergab sich, daß eine gute Abprallung und eine schwache Neigung zum Heißwerden unter verstärkter Friktion der Anwesenheit von natürlichen Beschleunigern, die im Latex sich durch die spezielle Herstellungsmethode dieses Kautschuks bilden, zu verdanken ist. Die Verwendung dieses Kautschuks wird deshalb für die nicht gefüllten Mischungen, wie sie zur Herstellung der Karkassen der Pneumatiks dienen, empfohlen. Abschließend kann gesagt werden, daß eine Beziehung zwischen der Molekularstruktur des Vulkanisates und seinen dynamischen Eigenschaften besteht.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Bouychou, J. G., **Die Guayule in den Vereinigten Staaten. Forschungen und Aussichten.** (Rev. gén. Caoutchouc **28**, 607, 1951). ($4^1/_4$ S.)

Der Guayule-Kautschuk aus USA spielte während des Krieges eine gewisse Rolle bei der Beschaffung von Kautschuk für die Alliierten. Jedoch auch heute noch versucht man den Anbau von Guayule mit Staatsmitteln zu fördern. Es folgen die Produktionsziffern der letzten Jahrzehnte. Eine größere Versuchsstation in Salinas (Cal.) erforscht die wissenschaftlichen Grundlagen des Anbaus. Es folgen botanische und genetische Betrachtungen im Zusammenhang mit dem Flächenertrag. Die Gewinnungsmethoden werden beschrieben und eine Theorie der Entstehung des Kautschuks in der Pflanze entwickelt. Eine Bilanz der Vor- und Nachteile ermutigte zu Anbauversuchen in Nordafrika.

H. Schmidt (Gelnhausen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Elly, J., R. N. Haward und W. Simpson-Manchester, **Einige Faktoren, die die günstigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der industriellen Styrol-Polymerisation beeinflussen.** (J. Appl. Chem. **1**, 347, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol kann durch Erhöhung der Temperatur oder der Konzentration des Katalysators gesteigert werden. In beiden Fällen wird der erreichte Polymerisationsgrad erniedrigt. Die beiden Einflüsse wirken sich aber verschieden aus. Eine Analyse des Polymerisationsvorganges unter Benutzung der Literaturwerte für die Geschwindigkeitskonstanten führt zu dem Ergebnis, daß für jeden gewünschten Polymerisationsgrad eine optimale Temperatur existiert. Ferner existiert auch eine Grenztemperatur, oberhalb derer dieser Polymerisationsgrad nicht erreicht wird. Die optimale Temperatur kann sich erhöhen, wenn durch die steigende Viskosität die Abbruchreaktion gehemmt wird (Gel-Effekt). Die Aktivierung durch ein Reduktionsmittel führt zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, die jedoch mit einem Abfall des erreichten Polymerisationsgrades verbunden ist.

H. Corte (Mannheim)

Haward, R. N. und Simpson, W.-Manchester, **Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Polymerisation von Styrol.** (Transact. Far. Soc. **47**, 212, 1951). ($13^1/_2$ S.)

Es wurden in Parallelversuchen folgende Katalysatorsubstanzen untersucht: Benzoylperoxyd, tertiäres Butylperbenzoat, tertiäres Butylperoxyd, Azo-bis-Isobutyronitril, tertiäres Butylhydroperoxyd und Diazoaminobenzol. Bei den jeweils bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Polymerisationen zeigten die vier erstgenannten Katalysatoren, daß das Ausmaß der Polymerisation proportional zur Konzentration des Katalysators ist; so konnte beim Arbeiten bei einer Reaktionstemperatur von 80° bei den Reaktionsprodukten ungefähr die gleiche Polymerviskosität gemessen werden. Tertiäres Butylhydroperoxyd gab demgegenüber Produkte mit viel niedrigerer Viskosität, wobei wahrscheinlich eine bei der Synthese eingetretene Kettenverlagerung für dieses anomale Verhalten verantwortlich zu machen ist.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Vieweg, R.-Braunschweig, **Wesen und Probleme der Kunststoff-Forschung.** (Kunststoffe **41**, 404, 1951). (5 S.)

Verf. zeigt, wie sich die Kunststoff-Forschung in einen größeren Rahmen, in die Forschung als weitgespannter Begriff, einfügt, und welche Bedeutung ihr damit im Rahmen der Einheit der Forschung für den Fortschritt der Technik zukommt.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Kränzlein, P.-Hüls, **Zur Anwendungstechnik der Mischpolymerisate aus asymmetrischem Dichloräthylen und Vinylchlorid.** (Kunststoffe **41**, 421, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Übersicht über die Eigenschaften, Verarbeitung und Einsatzmöglichkeiten von Mischpolymerisaten aus asymmetrischem Dichloräthylen und Vinylchlorid. Besonders eingehend werden das Strangpressen und die weitere Verarbeitungstechnik (Orientierung und Aufspulung) von kristallinen Mischpolymerisaten mit hohem Dichloräthylenanteil von über 80% (Typ Vestan) besprochen. Auf Plastikatoren, Lichtstabilisatoren und die Möglichkeit der Thermofixierung von gereckten Mischpolymerisatfasern wird hingewiesen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Schulz, Gg.-Frankfurt/M.-Höchst, **Die Verwendung von Polyvinylalkohol und Polyvinylacetal.** (Kunststoffe **41**, 429, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Verf. gibt eine Übersicht über die Anwendungsgebiete von Polyvinylalkohol (Typ Moviol) und von Polyvinylacetalen (-formal und -butyral). Wegen der hohen mechanischen Festigkeit, der Wasserlöslichkeit und der Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln eignet sich Polyvinylalkohol als Schlichtemittel für Polyamidfasern, als Imprägnierungsmittel bzw. für die Herstellung von Formkörpern, Membranen, Dichtungen usw. Acetylgruppenhaltiger Polyvinylalkohol zeigt bessere Verarbeitbarkeit z. B. in der Schlauchspritzmaschine. Polyvinylformal findet Verwendung für Drahtisolationslacke und Polyvinylbutyral für Lackbindemittel für Leichtmetall-Lackierungen ("washprimer") bzw. als Zwischenschicht bei Sicherheits-Verbundglasscheiben. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Van Wijk, D. J.-Delft, **Gedanken über die Prüfung von Kunststoffen.** (Kunststoffe **41**, 442, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Verf. erörtert die Probleme bei der Kunststoffprüfung, die auf die besonderen Materialeigenschaften hochmolekularer Substanzen abgestimmt sein muß. Die in der Praxis auftretende Beanspruchung müßte hinsichtlich der dabei eine Rolle spielenden Materialeigenschaften genau analysiert werden. Der besonders wesentliche Zusammenhang zwischen Spannung, Formänderung und Zeitfaktor sollte durch Kriechversuche möglichst bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Daraus sind Relaxationszeiten und Temperaturabhängigkeit zu berechnen. Schlagbiege- und Kerbschlagversuche müßten bei verschiedenen Schlaggeschwindigkeiten durchgeführt werden. Bei Beachtung dieser vorgeschlagenen Richtlinien müßten sich dann durch verhältnismäßig einfache Versuche Voraussagen über das zu erwartende Verhalten des Materials machen lassen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Orth, H.-Troisdorf, **Über neuere Polyaddukte und ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten.** (Kunststoffe **41**, 454, 1951). (3 S.)

Verf. berichtet über die neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Polyadditionsverbindungen vom Typ der Polyäther-cykloazetale. Pentaerythrit läßt sich mit Akrolein zum Diallylidenacetal kondensieren, das mit zwei- bzw. mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Säurekatalysatoren zu linearen bzw. vernetzten Polyäther-cykloacetalen unter Verschiebung der reaktionsfähigen Wasserstoffatome des Alkohols reagiert. (Durch Umsetzung von Dioxyaspiranen, wie Dioxyaspiroheptan, mit Polyoxoverbindungen, wie Terephthalaldehyd oder Cyklohexandion-1,4, in Gegenwart von $SnCl_4$ entstehen ebenfalls Polyacetale, jedoch ohne eingelagerte Ätherbrücken.) Entsprechend werden verschiedenartige ungesättigte Acetal- und mehrwertige Alkohol-Komponenten vermischt und durch Zugabe von Katalysatoren zu Polyäther-cykloacetalen umgesetzt, die sich besonders als Gießharze eignen (Härtezeit 6—18 Stunden bei 60—85°). Diese „Ultralon"-Harze zeichnen sich vor allem durch eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf Glas, gute Lichtbeständigkeit, Zähigkeit bzw. Wärmefestigkeit und physiologische Indifferenz aus; sie neigen nicht zu Rißbildung. Mechanische und elektrische Eigenschaften sind den entsprechenden Eigenschaften anderer Gießharze gegenübergestellt.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Norrish, R. G. W. und K. E. Russell-Cambridge, **Polymerisation von Isobutylen mit Zinntetrachlorid.** (Trans. Faraday Soc. **48**, 91, 1952). (7 S.)

Es wird gezeigt, daß zur Polymerisation von Isobutylen mit Zinntetrachlorid in Äthylchloridlösung die Anwesenheit eines Cokatalysators, wie Wasser, erforderlich ist. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Molekulargewichts von der Konzentration des Katalysators und Cokatalysators und von der Temperatur (— 96,5 bis — 63,5°) wurde untersucht. Der Polymerisation wird ein Karboniumionenmechanismus zugrunde gelegt. Die Aktivierungsenergie beträgt 7 kcal/Mol.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Berry, K. L. und J. H. Peterson-Wilmington, Del., **Untersuchung der Redoxpolymerisation und des Molekulargewichts von „Teflon" (Polytetrafluoräthylen) mit Hilfe radioaktiver Indikatoren.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5195, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Verff. untersuchten die Emulsionspolymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart eines mit radioaktivem Schwefel gekennzeichneten Aktivatorsystems aus Kaliumpersulfat mit/ohne Natriumbisulfit und Ferroionen. Diese Methode wurde zur Bestimmung der Endgruppen und des Molekulargewichts des unlöslichen und unschmelzbaren Polymerisats und zum Studium der Redoxaktivierung ausgewertet. Die mit Kaliumpersulfat thermisch oder durch Reaktion mit Fe^{++} oder Bisulfit aktivierten Polymerisate enthalten überraschenderweise keine schwefelhaltigen Gruppen aus dem Persulfat. Mit radioaktivem Bisulfit und Persulfat bzw. Fe^{+++} werden dagegen Polymerisate mit nichthydrolysierbaren, schwefelhaltigen Endgruppen aus dem Bisulfit erhalten. Diese Befunde werden erörtert und folgende Startreaktionen (in der Reihenfolge abnehmender Geschwindigkeit) angenommen: 1. $S_2O_8^{--} + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + SO_4^{--} + SO_4^{-}*$; 2. $HSO_3^- + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + HSO_3*$; 3. $S_2O_8^{--} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{--} + SO_4^{-}* + SHO_3$. Unter der Annahme, daß Kettenübertragung und Disproportionierung bei der Tetrafluoräthylenpolymerisation nicht stattfinden und der Kettenabbruch durch Radikalkombination erfolgt, wurden Zahlenmittel-Molekulargewichte von 142000—534000 berechnet. Vermutlich weist handelsübliches Polytetrafluoräthylen (Teflon) ein viel höheres Molekulargewicht auf.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Ecochard, F. und N. Duveau-Lyon, **Quantitative Bestimmung der Komponenten eines Mischpolyamids.** (Makromol. Chem. **7**, 148, 1951). (14 S.)

Zur quantitativen Bestimmung der Komponenten eines Mischpolyamids oder einer Mischung aus 2 Polyamiden wird eine Methode beschrieben, bei der die Gesamtmenge organischer Säure eines Hydrolysats potentiometrisch ermittelt wird. (Die chemische Natur der Komponenten des Mischpolyamids muß bereits bekannt sein.) Das Mengenverhältnis der Komponenten wird um so genauer erhalten, je unterschiedlicher das Molekulargewicht der („monomeren") Einheiten der beiden Komponenten ist. Sind deren Molekulargewichte gleich, dann muß mindestens ein Bestandteil des Hydrolysats zunächst mit Hilfe eines Ionenaustauschers abgetrennt werden. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird erörtert.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Kern, W. und J. Stallmann-Mainz, **Über ein polymeres 2.3-Dimethylbutadienperoxyd.** (Makromol. Chem. **7**, 199, 1951). (5 S.)

Bei der Autoxydation von 2.3-Dimethylbutadien wird durch alternierende 1.2-Addition des Diens mit molekularem Sauerstoff ein polymeres Peroxyd gebildet, das bei der thermischen Zersetzung Formaldehyd, Isopropenylmethylketon und vermutlich polymeres Isopropenylmethylketon liefert.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Kaufman, M. und A. F. Williams-London, **Acenaphthylen, Polymerisate und Mischpolymerisate.** (J. Appl. Chem. **1**, 489, 1951). ($14^1/_2$ S.)

Überblick über die Herstellung von Acenaphthylen aus Acenaphthen (zu ca. 0,5% im Kohlenteer) durch Dampfphasendehydrierung, seine Polymerisation und Mischpolymerisation mit Styrol. Besonders hervorgehoben werden die Temperaturbeständigkeit und die guten elektrischen Eigenschaften der Polymerisate (z. B. liegt der Erweichungspunkt eines Mischpolymerisats mit 10% Acenaphthylen 20—30° höher als der von Standard-Polystyrol). Daher wird erwartet, daß Acenaphthylen erfolgreichen Einsatz in der Kunststoffindustrie finden wird.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Rheineck, A. E.-Wilmington, Del., **Fettsäureester von Polyvinylalkohol.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **28**, 456, 1951). (3 S.)

Verfasser stellte trocknende Öle durch Veresterung von Polyvinylalkohol niedriger Viskosität mit ungesättigten Fettsäuren in Phenol als Lösungsmittel bei über 160° her, untersuchte die optimalen Veresterungsbedingungen und verglich die Lack- bzw. Firniseigenschaften dieser Produkte mit den Eigenschaften von Standardölharzlacken und Alkydharzen. Diese Veresterungsprodukte des Polyvinylalkohols zeigen bemerkenswerte Eigenschaften, die nicht durch Polymerisation der entsprechenden Vinylester erhalten werden können. Die Methode bedarf noch weiterer Ausarbeitung.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

f) Besondere Eigenschaften

Hall, H. T.-Schenectady, **Die Löslichkeit von Polytrifluorchloräthylen.** (J. Amer. Chem. So. **74**, 68, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Verf. führte eine physikochemische Untersuchung über das Löslichkeitsverhalten von Polytrifluorchloräthylen („Kel-F" Typ 240) durch und stellte Diagramme auf, aus denen sich ablesen läßt, ob eine nichtpolare Flüssigkeit ein Lösungsmittel für dieses Polymerisat ist. Zur Auswertung der Kurven und zur Ermittlung der Lösungstemperatur benötigt man von der Flüssigkeit den Löslichkeitsparameter bei 25° (erhältlich nach der Methode von Hildebrand-Scott), das Molvolumen bei 25° und den kubischen Ausdehnungskoeffizienten. Zur Ableitung dieser Beziehungen wurden bestimmt: die Schmelzwärme des kristallinen Polymerisats (18,1 cal/g), der Löslichkeitsparameter (8,05 exp — 0,000925 T bei der Temperatur T in ° C) und der kubische Ausdehnungskoeffizient ($7{,}4 \cdot 10^{-4}$) des amorphen Polymerisats, der Wechselwirkungsparameter μ und der Volumenbruch des Polymerisats im gequollenen Gel beim Schmelzpunkt der Kristallite. Bei Polytrifluorchloräthylen entspricht μ etwa dem Quotienten aus dem Molvolumen der Monomereneinheit im amorphen Polymerisat (58,2 cm^3) und dem Molvolumen des Lösungsmittels bei der Lösungstemperatur. Für nichtpolare Lösungsmittel wird ein Diagramm für die niedrigste erreichbare Lösungstemperatur (= niedrigster Kristallitschmelzpunkt) angegeben. Das Minimum dieser Kurve liegt bei 115°, wobei das geeignete Lösungsmittel ein Molvolumen von 110 cm^3 (bei 115°) und einen

Löslichkeitsparameter von 7,24 (bei 115°) aufweisen muß. Diesen Bedingungen kommt z. B. Tetrachlorkohlenstoff am nächsten. Folgende Verbindungen wurden geprüft: Cyklohexan, Methylchloroform, Tetrachlorkohlenstoff, p-Xylol, Toluol, Benzol, Mesitylen, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid, Germaniumtetrachlorid, Bortrichlorid, Cyklohexen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Schaefgen, J. R. und Ch. F. Trivisonno-Akron Ohio, **Polyelektrolytartiges Verhalten von Polyamiden. I. Viskosität von Lösungen linearer Polyamide in Ameisensäure und Schwefelsäure.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4580, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Die reduzierte Viskosität von Polyamiden in wasserfreier Ameisensäure und wasserfreier Schwefelsäure zeigt nicht den für hochpolymere Stoffe typischen, linear mit der Konzentration ansteigenden Verlauf. Sie durchläuft vielmehr mit steigender Verdünnung ein Minimum und steigt bei weiterer Verdünnung (im vorliegenden Fall unter 1 g/100 cm^3) steil an. Dieser dem Verhalten von Polyelektrolyten ähnliche Viskositätsverlauf wird auf Dissoziation von Amidogruppen im Lösungsmittel infolge einer Solvolyse zurückgeführt, die z. B. im Falle der Ameisensäure folgendermaßen verläuft: $-\ CONH\ -\ +\ HCOOH \rightleftarrows CONH_2\ -^+ + HCOO^-$. Der Dissoziationsgrad wurde durch Bestimmung der Formiationen-Konzentration ermittelt. Zusatz von Gegenionen (Formiat u. a.) sowie von Wasser (und dadurch verursachte Dissoziation des Lösungsmittels) drängen die Dissoziation des Polymeren und das anomale Viskositätsverhalten zurück.

H. Corte (Mannheim)

Sadron, C.-Straßburg, **Untersuchungen über die Doppelbrechung makromolekularer Lösungen.** (J. Appl. Chem. **1**, 290, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Seit einigen Jahren wird in steigendem Maße die Doppelbrechung hochmolekularer Lösungen als neues Hilfsmittel zur Untersuchung hochpolymerer Substanzen herangezogen. Die Arbeit gibt einen Überblick über den Stand der Entwicklung, vorwiegend bezogen auf die Strömungsdoppelbrechnug. Der verhältnismäßig seltene Fall starrer Moleküle gleicher Länge ist theoretisch aufgeklärt. Schwieriger gestaltet sich die Auswertung der Meßergebnisse im Falle beweglicher Moleküle und bei polydispersen Lösungen. Zur qualitativen und vergleichenden Charakterisierung leistet die Methode in vielen Fällen bereits gute Dienste, die quantitative Behandlung dagegen steckt noch in den Anfängen. Ganz jungen Datums ist die Heranziehung der Doppelbrechung im elektrischen Feld, auf die ebenfalls kurz eingegangen wird.

H. Corte (Mannheim)

Katshalsky, A. und I. Miller-Rehovot, Israel **Die Oberflächenaktivität polymerer Säuren in wäßrigen Lösungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1182, 1951). (12 S.)

Die Oberflächenaktivität von Polymetakrylsäurelösungen als Funktion von Molekulargewicht und Konzentration wurde stalagmometrisch gemessen. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung erwies sich als umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht. Eine theoretische Betrachtung führt zu dem gleichen Ergebnis und zeigt, daß die Dicke der Adsorptionsschicht etwa dem Durchmesser der statistisch zusammengeknäuelten Moleküle entspricht. Zwischen dem gestreckten Zustand in einer Monoschicht und der zusammengeballten Form der gelösten Moleküle muß eine Potentialschwelle bestehen, da kein merklicher Übergang stattfindet.

F. Hock (Gießen)

Kahler H. und B. J. Lloyd, jr.-Bethesda, **Sedimentation von Polystyrolmilch in einer Kipprohrzentrifuge.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1344, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Zur Prüfung der Brauchbarkeit einer neu entwickelten Zentrifuge mit horizontal ausschwingenden Röhrchen für kleine Partikeln geringer Dichte wurde die Sedimentation von Polystyrollatex untersucht. Während bei einer üblichen Zentrifuge mit schräg liegenden Rohren auch mit zusätzlichen Dichtegradienten durch beigefügtes Glyzerin nur ein geringes Konzentrationsgefälle zu erreichen war, bildete sich hier eine deutliche Grenze aus. Der aus der Sedimentationsgeschwindigkeit berechnete Teilchenradius stimmte mit dem elektronenmikroskopischen gut überein. Vorrichtungen zur erschütterungsfreien Entnahme der Röhrchen und konvektionsverhindernden Abpipettierung werden beschrieben.

F. Hock (Gießen)

Cerf, R.-Ithaka, New York, **Beitrag zur Diskussion über die Gestalt des Polystyrolmoleküls in verdünnter Lösung durch Messung der Strömungsdoppelbrechung.** (J. Coll. Science **6**, 293, 1951). ($10^1/_2$ S.)

Eine Theorie der Strömungsdoppelbrechung mit elastischer Kugel oder starrem Ellipsoid als Molekülmodell ergibt bei der Abhängigkeit des Extinktionswinkels von der Zähigkeit des Lösungsmittels verschiedene Charakteristiken für beide Modelle, die im Experiment unterscheiden lassen, ob es sich um einen Orientierungs- oder Deformationseffekt handelt. Aus seinen Messungen in einem kleinen Viskositätsbereich an Polystyrollösungen schließt Cerf, daß die Moleküle im Gegensatz zur Kuhnschen Theorie, die ein Hantelmodell voraussetzt, elastische, annähernd kugelförmige Knäuel bilden.

F. Hock (Gießen)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Kratky, O.-Graz, **Verknüpfung ultraviolett-spektrographischer und röntgenographischer Untersuchungen von Faserstoffen I.**

Versuch einer Theorie der anisotropischen Ultraviolett-Absorption bei Objekten mit realer Faserstruktur. (Melliand Textilber. **32**, 622, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Es wird eine Theorie der UV-Absorptionsanisotropie fester Stoffe und zwar speziell Faserstoffe entwickelt, die gestattet, den Faserdichroismus zu berechnen, wenn die Richtungsverteilung der Mizellen (aus röntgenographischen Daten), die Eigenschaften des Einzelchromophors und dessen Lage zur Mizellachse vorgegeben sind; daraus ergibt sich eine Möglichkeit der Nachprüfung von Strukturmodellen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kratky, O. und E. Schauenstein-Graz, **Verknüpfung ultraviolett-spektrographischer und röntgenographischer Untersuchungen an Faserproteinen II.**

Untersuchung der α-Form der Faserproteine am Beispiel des Fibrins. (Melliand Textilber. **32**, 626, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Anwendung der in der vorausgehenden Mitteilung (S. 622) entwickelten Theorie auf den Fall gedehnter Fibrinfilme. Diese zeigen anisotrope UV-Absorption, hervorgerufen durch Ausrichtung von C=N-Gruppen tautomerer Peptidgruppen. Die Richtungsverteilung der Mizellen wird röntgenographisch ermittelt. Von den möglichen Faltungsformen des α-Typus kommt im Hinblick auf das dichroitische Verhalten nur das Astburysche Modell in Frage, während eine zweite von Bragg, Kendrew und Perutz vorgeschlagene Faltungsform der Peptidketten ausscheidet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hohls, H. W.-Celle, **Das Wärmehaltungsvermögen von Kleidungsstücken.** (Melliand Textilber. **32**, 854, 1951). (4 S.)

Nach allgemeiner Besprechung der einzelnen Arten des Wärmeverlustes wird insbesondere die Möglichkeit der Verminderung der Strahlungsverluste durch geschichtete Hüllen sowie die Abhängigkeit der Immobilisierung der Luft von der Größe der Faseroberfläche eingehender behandelt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gailey, I.-Paisley, **Ursachen ungleichmäßiger Anfärbung von Baumwollzellulose.** (J. Soc. Dyers Col. **67**, 357, 1951). (5 S.)

Es werden nur diejenigen Ursachen ungleichmäßiger Anfärbung behandelt, die vor dem Färbeprozeß bereits vorhanden sind. Abgesehen von Verunreinigungen, die dem Farbstoff den Zutritt zur Zellulose verwehren oder die selbst bevorzugt Farbstoff aufnehmen, spielen insbesondere Änderungen des Sorptionsvermögens der Zellulose eine Rolle, die durch hydrolytische oder oxydative Vorgänge verursacht sind, die sich während des Mercerisierens, Bleichens usw. abspielen, oder die Änderungen des Sorptionsvermögens, die durch Änderung der Zahl der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen unter dem Einfluß der Verstreckung hervorgerufen sind. Umfangreiches Literaturverzeichnis.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Roelofson, P. A.-Delft, **Widersprechende Angaben über die Spiralstrukturen in der sekundären Verdickungsschicht von Flachs-, Hanf- und Ramiefasern.** (Text. Res. J. **21**, 412, 1951). (7 S.)

Widersprechende Angaben der Literatur über den Drehungssinn zweier spiralförmiger Schichten der Sekundärwand werden dadurch aufgeklärt, daß es im ganzen drei Schichten gibt, von denen die eine oder andere den früheren Beobachtungen entgangen ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Conrad, C. M., V. W. Tripp und T. Mares-New Orleans, **Thermischer Abbau von Reifencord. -Teil I. Einfluß auf Festigkeit, Dehnung und Polymerisationsgrad.** (Text. Res. J. **21**, 726, 1951). (14 S.)

Die Veränderung von Cords aus Baumwolle einerseits und hochfester Reyon andererseits bei der Lagerung von Cord, sowie bei der Herstellung und der mechanischen Beanspruchung von Reifen werden untersucht. Eine etwa 20 Monate dauernde Lagerung der Cords ist ohne Einfluß, dagegen vermindert die Vulkanisation den Polymerisationsgrad bei Baumwollcord um 16%, bei Reyoncord nur um 6%. Nach der mechanischen Dauerprüfung haben Baumwollcords insgesamt 28% ihrer Reißfestigkeit eingebüßt, Reyoncords nur 25%. In der Nähe der Schadenstellen beträgt der Verlust bei Baumwollcord 40%, bei Reyoncord nur 35%. Die Temperaturbeständigkeit (110° C und darüber) war bei Baumwollcord etwas besser. Es wird empirisch eine (lineare) Beziehung zwischen dem Logarithmus des prozentischen Festigkeitsverlustes (bzw. dem Dehnbarkeitsverlust) und dem Logarithmus der Anzahl der gelösten Verknüpfungen zwischen den Grundmolekülen aufgestellt (die der Referent als noch nicht genügend verifiziert ansieht), sowie eine Aktivierungsenergie für die Aufspaltung der genannten Hauptvalenzverknüpfung von 24 kcal errechnet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Holzapfel, L.-Berlin-Dahlem, **Zur Diskussion der Asbestfaserstruktur.** (Naturwiss. **38**, 406, 1951). (1 S.)

Gegen röhrenförmigen und für spiraligen Aufbau werden neben eigenen Beobachtungen an Silikongummisubstanzen auch fremde Aufnahmen, selbst teilweise von Noll und Kircher (ebendort **37**, 540), die jene anders deuteten, herangezogen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Staudinger, M.-Freiburg, **Zur Morphologie natürlicher und künstlicher Zellulosefasern und ihrer Nitrate.** (Makromolek. Chem. **7**, 70, 1951). (11 S.)

An Hand einer Reihe von Mikroaufnahmen wird die Veränderung der morphologischen Struktur von nativen und abgebauten Zellulosefasern durch Quellung mit Cuoxam diskutiert. Das bekannte Auftreten von Querspalten wird nach der Lockerstellen-Theorie von Schulz und Husemann gedeutet. Auch nitrierte Fasern zeigen beim Quellen in Aceton-Alkohol die charakteristischen Querspalten. Bei regenerierter Zellulose treten diese Spalten dagegen nicht auf. Dies wird durch die im Vergleich zum natürlichen Wachstum sehr hohe Geschwindigkeit der Faserbildung bei der Regenerierung erklärt. Die Lockerstellen werden statistisch verteilt, wodurch das Entstehen gleichmäßiger Strukturen verhindert wird.

H. Corte (Mannheim)

Zahn, H.-Heidelberg, **Über die Röntgenstruktur von Polyurethanfäden.** (Melliand Textilber. **32**, 534, 1951). (6 S.)

Die Elementarzelle von Perlon U wurde röntgenographisch vermessen. Die Abmessungen zeigen eine weitgehende Analogie zu Nylon, Perlon L und anderen linearen Polyamiden; die Faserperiode beträgt 19,2 Å. Außer dieser Periode wurde eine Langperiode von der Größenordnung 100 Å beobachtet. Die Länge dieser Periode läßt sich reversibel durch Dehnung oder Temperaturerhöhung variieren und zeigt eine ausgeprägte Symbasie zum Quellungsverhalten, wie auch die Quellung selbst die Langperiode verändert. Verschiedene Möglichkeiten, das Zustandekommen dieser Langperioden zu deuten, werden im Zusammenhang mit der mizellaren Struktur der Polyamide diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Goldstein, K. R.-Berlin-Charlottenburg, **Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften synthetischer Fasern.** (Melliand-Textilber. **32**, 900, 1951). ($5^2/_3$ S.)

Verf. gibt eine sehr übersichtliches Einteilungsschema für die synthetischen Fasern, welches vom chemischen Konstitutionstyp ausgeht und sowohl das besondere Verhalten bei der Herstellung wie auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften der fertigen Fasern umfaßt. Die Haupteinteilung hat zwei Klassen: 1. polymere Kohlenwasserstoffe und deren Derivate, 2. mesomere Kettenpolymere. Aus der Konstitution werden die zwischenmolekularen Kräfte anschaulich abgeleitet, woraus sich unter Berücksichtigung der Symmetrie die Eigentümlichkeiten der Faserbildung und der Fasereigenschaften ergeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hess, K., H. Kissig und W. Koblitz-Köln, **Der Nachweis des permutoiden Charakters der Xanthogenierung im Faserverband.** (Z. Elektrochem. **55**, 697, 1951). (12 S.)

Das Röntgenogramm der Natronzellulose I wird in Abhängigkeit von der CS_2-Aufnahme verfolgt. Die gefundene maximale Gitteraufweitung ist mit den analytischen Befunden verträglich. Die Gitteraufweitung

erfolgt (im Gegensatz zu früheren Befunden) mit wachsender CS_2-Menge kontinuierlich, die Röntgeninterferenzen werden zunehmend unschärfer und schwächer, was mit der Annahme verträglich ist, daß sämtliche $C_6H_{10}O_5$-NaOH-Gruppen nach den Gesetzen des Zufalls an der Reaktion teilnehmen. Die Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wird auf Nebenreaktionen zurückgeführt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

von Herrath, E. und N. Dettmer-Berlin, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Gitterfasern.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 282, 1951). (8 S.)

Die lichtmikroskopischen Retikulumfasern der Katzenmilz sind nach elektronenmikroskopischer Untersuchung aus Bündeln von durchschnittlich 45 mμ dicken Fibrillen zusammengesetzt. Frisch und nach Formol- und Os-Fixierung gleichen sie Kollagenfibrillen, nur daß sie bei Anwendung der Silbermethode gröbere, oberflächlich gelegene Granulationen zeigen. In ihren lichtoptischen Netzmaschen werden noch Bündel- und Einzelfibrillen festgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dettmer, N., I. Neckel und H. Ruska-Berlin, **Elektronenmikroskopische Befunde an versilberten kollagenen Fibrillen.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 290, 1951.) (8 S.)

Kollagen aus zerzupften Sehnen zeigt elektronenmikroskopisch nach Versilbern dünne Fibrillen ohne Innenstruktur mit oberflächlichen groben Würfeln und dicke Fibrillen mit feinkörnigem oder kornlosem Innern; mit zunehmender Dicke mögen die silberanziehenden Orte (Reduktionskeime) mehr von der Oberfläche ins Innere rücken in den Bereich der chemischen Affinitäten der Fibrillen zu den Fixiermitteln, und mit Heranwachsen der Keime werden die Korngrößen abnehmen. Das Metall ordnet sich in je einen hellen und dunklen Teil pro Periode und weitere Untergliederung. Gequollene Abschnitte zeigen geringere Versilberung und keine Querstreifung; vielleicht tritt beim Quellen die wirksame Substanz aus den Fibrillen wieder aus. H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Folienzustand (Papier)

Kuhn, W.-Basel, **Grenze der Durchlässigkeit von Filtrier- und Löslichkeitsmembranen.** (Z. Elektrochem. **55**, 207, 1951). ($9^1/_2$ S.)

Es wird die Frage behandelt, ob die Durchlässigkeit einer Membran gegebener Dicke für einen bestimmten Stoff beliebig hohe Beträge annehmen kann, oder ob es eine obere Grenze für die Durchlässigkeit gibt. Diese Frage wird sowohl an ultrafeinporigen Membranen, deren Durchlässigkeit auf der Porengröße von der Größenordnung des Moleküldurchmessers beruht, als auch an sogenannten Löslichkeitsmembranen geprüft, deren selektive Durchlässigkeit durch eine echte Löslichkeit des permeïerenden Stoffes in der Membran zustande kommt. Die geeignet definierte „Durchlässigkeit" ist durch Temperatur, Dichte, Molgewicht, Diffusionskoeffizient und Verteilungskoeffizient (Konzentration des permeïerenden Stoffes in der Membran zu dessen Konzentration in der Lösung) eindeutig bestimmt. Die auf Grund dieser Größen sich ergebende obere Grenze für die Durchlässigkeit liegt für Poren- und Löslichkeitsmembranen ungefähr gleich. — Die nicht permeïrenden Stoffe werden beim Hindurchtreten anderer Stoffe durch die Membran in der Umgebung der Membran passiv konzentriert bzw. verdünnt. Der Einfluß dieses Effekts auf die beobachtete Permeabilität läßt sich quantitativ angeben.

E. Krücke (Marburg/L.)

d) Textilveredlung und Färberei

Millson, H. E. und L. H. Turl-Bound Book, N. J., **Mikroskopische Färbephänomene; Studien mit dem Färbe-Mikroskop.** (Text. Res. J. **21**, 685, 1951). ($17^1/_2$ S.)

Fasern, die gefärbt werden sollen, sind auf einem kleinen Rähmchen aufgespannt und werden von einem zirkulierenden Färbebad von konstanter erhöhter Temperatur umspült. Das Rähmchen wird dabei andauernd durch ein Mikroskop betrachtet. Beschreibung der einzelnen Teile der Apparatur und Bestätigung der Brauchbarkeit durch zahlreiche Lichtbilder, welche insbesondere die einzelnen Phasen der richtigen und fehlerhaften Wollfärbung zeigen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nowakowski, A.-Lodz, **Die Einverleibung von Acrylat-Harzen in regenerierte Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **21**, 740 ,1951). ($6^1/_2$ S.)

Es gelang, Polymethylmethacrylat (bis 4,5%) in Hydratzellulosefasern in gleichmäßiger Verteilung über den ganzen Faserquerschnitt einzuführen, vorausgesetzt, daß der D. P. des Harzes 1600 nicht überschritt, die Faser in hochgequollenem Zustand sich befand (z. B. durch Behandlung mit Dioxan) und die Einwirkung mindestens 48 Stunden dauerte. Ebenso gelang es durch Einwirkung des monomeren Methacrylats in Dioxanlösung unter Druck (Benzoylperoxyd als Katalysator bei der anschließenden Polymerisation) bis zu 25% Harz in die Faser einzubauen (unter Längsschrumpfung der Faser). Die mechanischen Eigenschaften sowie die Quellfähigkeit der Fasern blieben aber in beiden Fällen im wesentlichen ungeändert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cibula, G.-Hamburg, **Öle für die Textilindustrie.** (Ölorgan **79**, 169 von Erdöl und Kohle **4**, 657, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Es werden drei verschiedene Produkte unterschieden, die die Textilindustrie verwendet. Eingehend sind nur „Textilschmieröle" (I) und „Textilöle" (II) behandelt. Unter I wird darauf hingewiesen, daß die Webstühle dickere Schmieröle erfordern als die Strickmaschinen oder als die Spinnmaschinen, deren neueste ihren Spindeln Umdrehungen bis zu 12000/min verleihen. Das Textilgut kann dadurch von Öl bespritzt werden. Dieses Abspritzen verlangt gute Auswaschbarkeit des Öles (Zuhilfenahme von Netzmitteln). Da aber mit den Ölspritzern auch schädliche Stoffe auf die Textilien gelangen, so ist ein ganz bestimmter Raffinationsgrad des Öls erforderlich. Zu den Verunreinigungen gehören auch das Lagermetall und der fein verteilte Abrieb (Rost). Höhere Reinheit der Öle vermindert aber ihren Schmierwert. Daher erfolgt ein Zusatz von fetten Ölen (siehe Referat über Kadmer, Kolloidstruktur der Spinnöle und Schmälzen, Koll.-Z. **125**, 188), der auch das Auswaschen erleichtert und daher schonender gestaltet. Es werden auch nicht abspritzende Öle oder weitgehend gereinigte und mit verseifbaren Zusätzen gemischte dünne Öle verwendet. Für Spinnerei und Zwirnerei unterscheidet man 7 verschiedene Öle, deren Viskositäten 2—8° E bei 20° C und 3,5—6° E bei 50° C betragen. — Die Öle II werden unmittelbar auf die Faser gebracht: Behandlung der Baumwolle oder Kunstseide (Vorbereitung zum Färben, Glanz, Beschwerung, Krachgriff), Erhöhung der Geschmeidigkeit der Wolle und Jute (Schmälzen, bzw. Batschöle). Das Batschen entspricht etwa der Wollschmälze. Vielfach wird die Batsche im Gewebe belassen. Sie darf dieses nicht angreifen oder ihm einen üblen Geruch verleihen (Säcke für Mehl oder Zucker oder andere Nahrungsmittel).

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Selling, H. J.-Delft, **Farbmessung und ihre Anwendung in der Textilindustrie.** (Schweizer Archiv **17**, 339 (1951). ($8^1/_2$ S.)

Verf. berichtet über Fortschritte, die am Vezelininstitut TNO bezüglich der Voraussage von Färberezepten für Textilien sowie der Weißgradmessung bei vorhandenen schwachen Färbungen erzielt wurden. Von dem nachzuahmenden Färbungsmuster werden die x-, y- und z-Stimuli mittels photoelektrischen Kolorimeters ermittelt. Aus den zugehörigen Diagrammen für drei Farbstoffe werden graphisch die erforderlichen Konzentrationen mit geringem Zeitaufwand ermittelt. Es werden eine während des Krieges im Vezelininstitut TNO entwickelte neue Weißgradformel sowie eine ebenfalls erst während des Krieges entwickelte neueste Juddsche Formel verglichen, sowie eine graphische Anwendung derartiger Formeln zur Ermittlung der Farbstoffkonzentration für die Erreichung des maximalen Weißgrades angegeben.

A. Sippel (Freiburg. i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und-Strukturen

Meyer, K. H.-Genf, **Mechanische Eigenschaften und molekularer Feinbau biologischer Systeme.** (Z. Elektrochem. **55**, 453, 1951). ($5^3/_4$ S.)

Historischer Überblick über die Erforschung des molekularen Feinbaues hochmolekularer, insbesondere biologischer Stoffe in den letzten 25 Jahren. Ein erster Anstoß zu dieser Entwicklung war die Erkenntnis, daß die mechanischen und optischen Anisotropien hochpolymerer Stoffe auf der Parallellagerung langgestreckter Fadenmoleküle beruhen. Hiervon ausgehend lieferten besonders Messungen der mechanischen, speziell der elastischen Eigenschaften und ihrer Temperaturabhängigkeit, weitgehende Erkenntnisse. Durch Berücksichtigung des Ladungszustandes der Molekülteile gelangt man zu einer elektrisch-mechanischen Deutung der Muskelkontraktion.

H. Corte (Mannheim)

Köhler, E. und O. Bode-Celle, **Elektronenmikroskopische Untersuchung des Kartoffel-X-Virus.** (Naturwiss. **38**, 355, 1951). (1 S.)

Das neue Darstellungsverfahren nach J. Johnson ergibt selten Einzelfäden, meist aus 3 Fäden geflochtene Zöpfe in Aufsicht oder Seitenlage.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Edsall, J. T.-Harvard Medic. School, Boston, **Die Größe und Gestalt von Proteinmolekülen. Mit besonderer Berücksichtigung von Studien über dielektrische Dispersion und Strömungsdoppelbrechung.** (Fortschritte d. chem. Forschg. **1**, 119, 1949). (55 S.)

Der englisch geschriebene Aufsatz vermittelt eine sehr gute Übersicht über die wichtigsten Verfahren zur experimentellen und rechnerischen Bestimmung der ungefähren Moleküldimensionen von Proteinen. Einleitend werden die Methoden zur Ermittlung des Reibungsverhältnisses aus Sedimentations- oder Diffusionsmessungen und des Achsenverhältnisses aus Viskositätsmessungen besprochen. Bei Berücksichtigung der Hydratation erlauben sie zu entscheiden, ob ein Eiweißkörper kugelförmig ist, oder ob er ellipsoide bzw. stäbchenförmige Gestalt hat. Im allgemeinen stimmen die so erhaltenen Resultate mit den ausführlich diskutierten durch Bestimmung von Rotations-Diffusionskonstanten gewonnen Ergebnissen überein, die sich zum größten Teil auf eigene Messungen der Strömungsdoppelbrechung mit einer vom Verfasser konstruierten Apparatur stützen. Danach ist für Heilhämoxyamin, Antikörperglobulin vom Pferd (gegen Pneumokokkenkapselsubstanz), humanes Fibrinogen, Serumglobulin, Serumalbumin und Zein die Form mehr oder weniger langgestreckter Rotationsellipsoide anzunehmen. Eine zusätzliche Bestätigung dieser Vorstellungen über die Molekülgestalt wird aus den Relaxationszeiten abgeleitet, wie sie sich aus Messungen der dielektrischen Dispersion, in bestimmten, auf das Achsenverhältnis der Proteinmoleküle abgestimmten Frequenzbereichen ergeben. Die Molekülform der Serumalbumine scheint je nach Herkunft verschieden zu sein, denn das aus den Relaxationszeiten τ und τ_0 (kugelförmiges Äquivalenzvolumen) nach Gleichungen von Perrin errechnete Achsenverhältnis des Pferdealbumins beträgt 6, das des Humanalbumins 4 (allerdings aus dem Reibungsverhältnis bestimmt). — Spezifischere Formbilder als die genannten Verfahren erbringt die in letzter Zeit wesentlich verfeinerte Auswertungstechnik von Röntgeninterferenzaufnahmen feuchter Proteinkristalle, die bei Insulin zur Entdeckung von 3 (Crowfoot), bei Pferdehämoglobin von 4 (Perutz) Submolekülen geführt hat.

H. E. Schultze (Marburg-L.)

Neckel, I.-Dahlem, **Über Spiralstrukturen gequollener Kollagen- und Retikulumfibrillen.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 298, 1951). (7 S.)

Die säulenförmige Aggregation von Blockmolekeln zu Protofibrillen wird für das elektronenmikroskopisch untersuchte, nach Homogenisierung der Fasern 1 Tag in 1% NaOH gequollene Material zurückgewiesen zugunsten der Annahme seitlicher und Längsaggregation von Polypeptidketten, welche sich mindestens über eine Querperiode erstrecken und dem Laufe der Fibrillenachse folgen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Cherry, G. B., E. P. McCann und A. Parker-ICI, Blackley, Manchester, **Die Beseitigung von Bakterien aus der Luft durch Filtration: Anwendung bei großtechnischen Arbeitsverfahren.** (J. Appl. Chem. **1**, Suppl. Issue **2**, S 103, 1951). (5 S.)

Das bereits in einer früheren Veröffentlichung beschriebene Luftfilter (Terjesen, S. G. und G. B. Cherry, Trans. Inst. chem. Engnrs. **25**, 89, 1947) wird in großtechnischer Ausführung beschrieben. Bei Beschickung mit Glas- oder Schlackenwolle wird die Luft zu 100% keimfrei gemacht, wie dies z. B. bei der Penicillinfabrikation erforderlich ist. Doch müssen die Filterplatten mindestens 3 Zoll stark sein, die Filtrationsgeschwindigkeit der Luft nicht über 0,5 Fuß/Sek. betragen und eine gleichmäßige Dichte des Filtermaterials gewährleistet sein. Der Durchmesser der Fasern darf nicht höher als 6 μ sein, das Gewicht des Filtermaterials soll etwa 25 Pfund/Kubikfuß betragen. Die Sterilisierung des Filters erfolgt durch 2stündiges Erhitzen auf 160—180°. Vor Inbetriebnahme wird das Filter mit Organismen von 0,5—1 μ Durchmesser auf Undurchlässigkeit geprüft.

K. Steiner, (Dachau)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Haas-Schulz, E.-Karlsruhe, **Über Calzium-Pektinate.** (Makrom. Chemie **7**, 140, 1951). (7 S.)

Bei der vielseitigen Anwendung, die Calziumpektinate finden (C. H. Hills, I. W. White und G. I. Baker, Proc. Inst. Food Technol., S. 51, 1942), R. Speiser und D. R. Eddy, Journ. Amer. Chem. Soc.

68, 287, 1946), ist es interessant, die genaueren Bedingungen, die zur Fällung der nur zum Teil veresterten Karboxylgruppen des Pektins mit Calzium-Ionen führt, zu ermitteln. Die Niederschläge, die dabei erhalten werden, sind salzartige, stöchiometrische Verbindungen (z. B. aus Apfelpektinlösungen). Die im Gegensatz hierzu stehende Ansicht von R. Ripa („Die Pektinstoffe", Braunschweig 1937) scheint nicht zu stimmen. Die Fällung im schwach sauren bzw. im alkalischen Medium ergeben eindeutig neutrale Calziumpektinate, bei denen sämtliche im Pektin vorhandenen nicht veresterten Karboxylgruppen an Calzium gebunden sind; bei der Fällung im stark sauren Medium werden saure Calziumpektinate erhalten, bei denen noch freie Karboxylgruppen vorliegen. Die Löslichkeit von neutralen Calziumpektinaten gleichen Veresterungsgrades in Wasser und Säuren nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab; bei neutralen Kalziumpektinaten gleichen Molekulargewichts nimmt die Löslichkeit mit steigendem Veresterungsgrad zu. Pektine mit einem Molekulargewicht zwischen 90000 und 150000 sind nur dann im sauren Gebiet durch Calziumionen fällbar, wenn ihr Veresterungsgrad 50—60% nicht überschreitet. Die vollständige Fällung eines zu rund 50% veresterten Pektins durch Calziumionen erfordert das 4 ... $4^1/_2$fache der Menge Calzium, die zur Besetzung der freien Karboxylgruppen des Pektins benötigt wird.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Gründer, W., Ghisoiu, C. und D. Gligor-Belgrad und Buenos Aires. **Ein Beitrag zur Messung der Versteifung thixotroper Tonmineralien.** (Erdöl und Kohle **4**, 760, 1951). (5 S.)

Die dynamische Viskosität ist bei thixotropen Tonsuspensionen stets um den Betrag kleiner als die Strukturviskosität, der durch die Versteifung bedingt ist. Die Schwierigkeiten, die sich der Messung beider Viskositätsarten entgegenstellen, wenn man von der Messung der Strukturviskosität ausgeht, um durch mechanische Einwirkungen zur dynamischen Viskosität zu gelangen, veranlaßten die Verff. den umgekehrten Weg zu beschreiten. Hierbei macht sich jedoch die Abhängigkeit der Viskosität vom Druck der sich laufend verringernden Höhe der Flüssigkeitssäule stark bemerkbar. Um diesen Einfluß zu studieren und um die Möglichkeit zu haben, bei verschiedenen Flüssigkeitsniveaus bzw. Drucken zu arbeiten, entwickelten sie ein Spezialviskosimeter mit mehreren übereinanderliegenden Ausflußniveaus. Das Meßverfahren beruht dann darauf, daß einer bestimmten Ausflußzeit und einem bestimmten Druck im Ausflußquerschnitt auch eine bestimmte Viskosität der versteifenden Suspension zukommt, die gleich der bekannten Viskosität einer nicht versteifenden Flüssigkeit (z. B. Äthylenglykol) ist, wenn beide (die thixotrope Suspension und das Äthylenglykol) auf den Ausflußquerschnitt denselben Druck ausüben. Aus den Schnittpunkten der Ausflußzeit-Druck-Kurven von Äthylenglykol bei den verschiedenen Niveaus und den entsprechenden Kurven der thixotropen Suspension ergibt sich deren Versteifungskurve. Die Versuche wurden im Hinblick auf die Eigenschaften von Tiefbohr-Dickspülungen ausgeführt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Spinedi, P.-Rom, **Elektrolytische Feinzerkleinerung von Kupfer durch Messinganoden.** (Chimica Industria **33**, 564, 1951). (5 S.)

Bei Verwendung von Messinganoden verschiedener Zusammensetzung, vorteilhaft aber mit 70% und mehr Cu-Gehalt, statt Kupferanoden, kommt es kathodisch zur Abscheidung eines sehr feinen Cu-Pulvers. Die Konzentration der Salze muß möglichst niedrig gehalten werden, die Lösung aber stark schwefelsauer sein (in g/lit dreimal so hoch wie die Kationenkonzentration). Die Stromdichte kann man bis zu 10 A/dm² betragen. Die Abscheidung soll ohne Rühren, bei 40—50°, gegebenenfalls unter Zusatz selektiver Substanzen erfolgen. Im Gegensatz zu den bei Verwendung von Cu herrschenden Verhältnissen stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht ein, und die Konzentration der Lösung kann leicht in engen Grenzen gehalten werden.

K. Steiner (Dachau)

Bockstiegel, G. und K. Lücke, **Messung der Rekristallisationswärme an dünnen Kupferdrähten.** (Z. Metallkunde, **42**, 225, 1951). (5 S.)

Die bisherigen Methoden liefern i. a. nur unsichere Resultate für die Rekristallisationswärme, da sich diese als kleine Differenz zweier großer Meßwerte ergibt. Die Verff. beschreiben eine Apparatur, mit der die Rekristallisationswärme an dünnen Drähten nach drei verschiedenen, neuen Differentialverfahren gemessen werden kann. Bei den beiden ersten Verfahren werden eine verformte und eine ihr sonst gleiche, aber bereits rekristallisierte Probe nebeneinander im gleichen Ofen bis oberhalb der Rekristallisationstemperatur erwärmt. Die hierbei infolge der freiwerdenden Rekristallisationswärme auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Proben werden durch elektrisches Nachheizen der kälteren Probe kompensiert, wobei die gemessene zugeführte elektrische Energie gleich der freigewordenen Rekristallisationswärme ist. Beim dritten Verfahren wird der Ofen mit den Proben sehr schnell erhitzt, aus der mittels eines Differentialthermoelements erhaltenen Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve in üblicher Weise ΔT_{max} extrapoliert und mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärme die Rekristallisationswärme errechnet. — Die an Kupferdrähten verschiedener Dicke und verschiedenen Verformungsgrades erhaltenen Resultate erweisen sich innerhalb enger Fehlergrenzen als unabhängig vom verwendeten Verfahren.

E. Krücke (Marburg/L.)

Edeleanu, C. und U. R. Evans-Cambridge, **Die Ursachen des lokalisierten Charakters der Korrosion von Aluminium.** (Transact. Far. Soc. **47**, 1121, 1951). (14 S.)

Nach einer Beschreibung der auf enge Gebiete beschränkten Korrosionserscheinungen an Al und seinen Legierungen mit und ohne Einwirkung mechanischer Spannungen werden die elektrochemischen Reaktionen durch Messung des zeitlichen Verlaufes des p_H-Wertes in verschiedenen, ein eingetauchtes Al-Stück angreifenden Lösungen untersucht durch Bestimmung des Löslichkeitsproduktes des $Al(OH)_3$ und Messung des Verhältnisses von löslichen und unlöslichen Reaktionsprodukten mit Hilfe der Elektrolyse in einer Zelle mit Diaphragma. Dies Verhältnis nimmt mit der Stromdichte zu, was den autokatalytischen Charakter der Korrosionsvorgänge und die Löcherbildung erklärt. In Reihenuntersuchungen mit Proben unter mechanischer Spannung wird die die Korrosion hemmende Wirkung verschiedener Zusätze zur angreifenden Kochsalzlösung geprüft. Die Ergebnisse bestätigen die Ansichten über die Reaktion. Auch das Anlegen einer negativen Spannung, Kontakt mit massivem Zink oder Anstrich mit zinkhaltigen Farben verringerte die Korrosion sehr stark, wenn die Proben nicht vorher elektropoliert oder geätzt waren, was sie positiv gegenüber dem Zink machte.

F. Hock (Gießen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Evans, M. G., **Kohlenwasserstoffe.** (Discussions Far. Soc. Nr. 10, 1—338, 1951).

Wiedergabe der auf einer Diskussionstagung der Faraday Society gehaltenen Vorträge über Struktur und Bindungseigenschaften der Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer thermischen und ihrer Oxydations-Reaktionen, nebst Diskussionsbemerkungen.

L. Hock (Marburg/Lahn)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Mitteilung des Materialprüfungsausschusses Feinkeramik der Deutschen Keramischen Gesellschaft. Richtlinien für die Bestimmung der Korngrößen. (Ber. Deutsche Keram. Ges. 28, 496, 1951). (5 S.)

Die Richtlinien zur Praxis der Korngrößebestimmung nach Andreasen entspringen den praktischen Erfahrungen, die in verschiedenen Laboratorien, besonders der feinkeramischen Industrie, in einem längeren Zeitraum gemacht wurden. Es wird die Durchführung und die Berechnung der Versuche besprochen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Craig, L. C.-Rockefeller Inst. f. Med. Research, New York, **Gegenstromverteilung und einige ihrer Anwendungen.** (Fortschritte d. chem. Forschg. 1, 292, 1949). (32 S.)

I. Die Isolierung aktiver Prinzipien: Fraktionierungstheorie.

II. Das Konzept der Reinheit in der Biochemie und Methoden für den Nachweis des Reinheitsgrades.

III. Die Chemie der Polypeptid-Antibiotica.

I. Das Craigsche Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren beruht, wie auf englisch dargelegt wird, auf der stufenweisen Verteilung löslicher Substanzen zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln, die sich bei Kenntnis des Verteilungsverhältnisses (das möglichst nahe bei 1 liegen soll) auch für eine große Zahl von Extraktionsstufen durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion für binomiale Expansion rechnerisch verfolgen läßt. Die vom Verf. konstruierte, nur wenig Raum beanspruchende Apparatur beruht auf dem Gegenstromprinzip. Sie besteht aus zwei kreisförmig übereinander angeordneten Röhrensystemen (je 25 Stück), die durch Horizontalverschiebung voneinander getrennt oder miteinander verbunden werden können. Das untere Röhrensegment enthält das spezifisch schwerere, das obere das leichtere Lösungsmittel. Die zu untersuchende Substanz wird in eines der vertikal verbundenen Röhrenpaare eingeführt. Durch Drehen der verschlossenen Apparatur um eine horizontale Kurbelachse zunächst in Ausgangsstellung, später nach schrittweiser Verschiebung des oberen Röhrensegments, wird die fraktionierte Extraktion bewerkstelligt.

Aus einem künstlichen Gemisch gleicher Teile von Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure lassen sich die 4 Komponenten durch Verteilung zwischen Propyläther und Phosphatpuffer in einigen Extraktionsröhren rein isolieren; die gefundenen Konzentrationen entsprechen den berechneten. Durch Anwendung des Verfahrens auf Pilz-Kulturfiltrate werden reine, meist kristallisierende Antibiotika erhalten. In solchen Fällen entsprechen die biologischen Verteilungskurven meist nicht den gewichtsanalytisch ermittelten Aufteilungen.

II. Neben der Chromatographie ist die Gegenstromverteilung ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung des Reinheitsgrades, das der Löslichkeitsmethode von Nortrop und Kunitz in mancher Hinsicht überlegen ist. Verunreinigungen sind an den Abweichungen der Verteilungskurven von normalen Fehlerkurven erkennbar. Voraussetzung für einen sicheren Nachweis von Fremdstoffen ist ein möglichst hoher Wert für die Größe β, die das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der reinen und der verunreinigenden Substanz darstellt. Aber selbst bei β-Werten von nur 1,1 oder 1,05 können Verunreinigungen von wenigen Prozenten entdeckt werden, wenn genügend viele Überführungen (etwa 50—100) bei möglichst konstanter Temperatur durchgeführt werden können und wenn eine exakte Methode zur Konzentrationsbestimmung der verteilten Stoffe zur Verfügung steht. (Biologische Auswertungsverfahren sind Gewichtsbestimmungen vorzuziehen). Die Auswahl geeigneter Lösungsmittelpaare — mit einem ausreichend großen Gegensatz ihrer hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften — wird nach dem Ergebnis experimenteller Vorversuche getroffen.

III. Die bei Verwendung von wässerigem Methylalkohol und chloroformhaltigem Benzol erhaltene Verteilungskurve für kristallisiertes Gramicidin läßt eine uneinheitliche Zusammensetzung (1 Haupt- und 3 Nebenkomponenten) erkennen. In isoliertem Zustand erweisen sich die Hauptfraktion (Gramicidin A) und zwei der Nebenfraktionen (Gramicidin B und C) als kristallisierbar. Nach saurer Hydrolyse läßt sich papierchromatographisch nachweisen, daß Gramicidin A aus Tryptophan, Leucin, Valin, Alanin und Glykokoll aufgebaut wird, während Gramicidin B noch zusätzlich Phenylalanin enthält, an dessen Stelle bei Gramicidin C Tyrosin tritt. Durch das Gegenstrom-Verteilungsverfahren lassen sich die einzelnen Aminosäuren isolieren und auf Grund ihres optischen Verhaltens näher charakterisieren. In entsprechender Weise werden andere Polypeptid-Antibiotika wie Tyrocidin, Bacitracin, Subtilin, Polymixin und Aerosporin durch die vom Autor entwickelte Methode der chemischen Bausteinanalyse zugängig gemacht. — Ein neu entwickelter Ganzglas-Verteilungsapparat enthält 108 Röhreneinheiten (Länge 300, Durchmesser 12 mm), die wechselweise rechtwinklig zueinander gelagert und durch ein doppeltes Überführungssystem verbunden sind.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Kluge, W.-Rheinhausen, **Neuzeitliche Siebmaschinen für die Aufbereitung.** (Erdöl und Kohle 4, 705, 1951). (7 S.)

Aus einer Schwingsiebcharakteristik lassen sich die optimalen Betriebsdaten für Frequenz, Amplitude, Wurfwinkel und Siebbodenneigung ermitteln. (Anwendungsbeispiel: Absiebung von Steinkohle in Vor- und Nachklassierung). Verschiedene Siebbauarten werden besprochen: Kreis-, Ellipsen-, Linear- (Resonanz-) Schwingsiebe.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der p_H-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur p_H-Bestimmung, p_H-Titration und als Bezugselektrode bei p_H-Untersuchungen

Ziel des Buches sei mit den Worten des Autors charakterisiert: „Das Buch, das als Ergebnis einer langjährigen, ständigen Berührung mit der Praxis entstanden ist, versucht, der wissenschaftlichen, wie der technischen Fragestellung in gleicher Weise gerecht zu werden." Wenn ein Praktiker wie Kratz sich einer derartigen Aufgabe unterzieht, so darf man auf ein Werk rechnen, welches durch Fülle und Zuverlässigkeit des Gebotenen seinen Wert beweist. — Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen.

Zeitschrift für phys. Chemie

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes, bei dem die Erfahrungen mit der Glaselektrode aus der ganzen Welt zusammenliefen, ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Preis brosch.: DM 17,50, geb.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" eine wertvolle Bereicherung erfahren.

Chemisches Zentralblatt

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet.

Chemische Technik

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben.

Textil-Praxis

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Meliand Textilberichte

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

G 1 5 1952
EDIN STACKS

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft Band XV.

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe aus der Kolloid-Zeitschrift, Band 124-126

Herausgegeben von **Prof. Dr. Hans Erbring,** Vorsitzender der Kolloid-Ges. Köln/Rhein

IV, 228 Seiten mit 177 Abbildungen, 1952 - Preis: brosch. DM 30,–

Aus dem Inhalt:

Bericht über die 15. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln. Von H. Erbring (Köln).

Die Stärkeforschung im Rückblick und Ausblick. Von M. Sameć (Ljubljana, Jugoslavien).

Zum Wachstum kolloider Keime. Von R. Wintgen (Köln).

Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Sole. Von E. Matijević und B. Težak (Zagreb/Jugoslavien).

Mechanische Eigenschaften monomolekularer Eiweißschichten. Von D. G. Dervichian (Paris).

Die nicht- Newtonsche Oberflächenviskosität. Von M. Joly (Paris).

Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung löslicher Proteine. Von D. Peters (Hamburg).

Selektive Flotation von Metallen und Mineralen. Von J. H. Schulman und T. D. Smith (Cambridge).

Oberflächenchemische Studien der Reaktion zwischen Aluminiumionen und Fett bzw. Harzsäuren. Von P. Ekwall (Abo/Finnland).

Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen. Von H. L. Booij (Leiden Holland).

Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide. Von J. Stauff (Frankfurt/Main).

Gestaltsänderung der Seifenmizelle. Von H. Thiele (Kiel).

Absorption bei Hochpolymeren. Von G. Scheibe und R. Fauß (München).

Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall. Von G. Schmid, G. Paret und H. Pfleiderer (Stuttgart).

Die papierchromatographische Analyse als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzlicher Inhaltsstoffe. Von H. Erbring und W. Wulf (Köln).

Einige Beispiele für organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide: ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten. Von W. Lautsch, W. Broser, W. Biedermann, U. Döring und H. Zoschke (Berlin).

Über den elastisch-plastischen Schwefel. Von H. Specker (Münster).

Einige Gesichtspunkte zur Nitrierung der Zellulosefasern. Von J. Chedin (Paris).

Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Zellulosegele durch „vollständige" röntgenographische Orientierungsmessungen. Von W. Kast (Dormagen).

Bestimmung der statistischen Strukturparameter der Mizellgitter hochmolekularer Faserstoffe. Von R. Hosemann (Berlin).

Physikalische Eigenschaften der Materie in ihrem kolloiden Zustand. Von G. W. Scott Blair (Reading/England).

Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen. Von U. Hofmann (Darmstadt).

Organische Derivate von Tonmineralen. Von H. Deuel (Zürich).

Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxid. Von G. F. Hüttig (Graz/Österreich).

Struktur und Synthese der Halloysite. Von M. Karšulin und V. Stubićan (Zagreb/Jugoslavien).

Lichtoptische Größenbestimmung von Rußteilchen. Von G. Naeser und W. Pepperhoff (Duisburg-Huckingen).

Der elektroviskose Effekt. Von A. Dobry (Paris).

Über den Zusammenhang zwischen Adhäsion und Stabilität disperser Systeme. Von A. Buzágh (Budapest).

Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig. Von W. Neudert, H. Röpke (Berlin) und H. Reitstötter (München).

Die „Statische Tragfähigkeit" der Schmieröle und eine „Neue Ölkennzahl" (Zusammenfassung). Von L. Ubbelohde (Düsseldorf).

Die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. Von A. v. Antropoff (Bonn).

Weitere Versuche und Betrachtungen zur Kaltverstreckung. Von F. H. Müller (Marburg/Lahn).

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT